

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE UN YESO ALFA PRODUCIDO CON MATERIA PRIMA NACIONAL MEDIANTE EL USO DE ADITIVOS

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Moreno V. Lisbeth C.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico.

Caracas, 2011

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE UN YESO ALFA PRODUCIDO CON MATERIA PRIMA NACIONAL MEDIANTE EL USO DE ADITIVOS

TUTOR ACADÉMICO: Ing. Nelson Camacho

TUTOR INDUSTRIAL: Dr. Arnaldo Millán

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela

Por la Br. Moreno V. Lisbeth C.

Para optar al Título
de Ingeniero Químico.


Caracas, 2011


Caracas, Octubre de 2011


Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Lisbeth C. Moreno V., titulado:


“Modificación de las propiedades de un yeso alfa producido con materia prima nacional mediante el uso de aditivos”

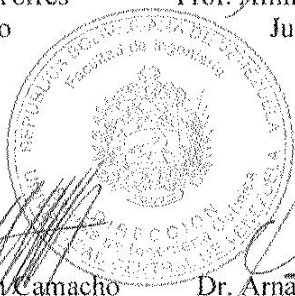
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.


Prof. Ronald Torres
Jurado


Prof. Xilimee Marquez
Jurado


Prof. Nelson Camacho
Tutor Académico


Dr. Arnaldo Millán
Tutor Industrial




Caracas. 13 de octubre de 2011

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química
Attn. Prof. José Ángel Sorrentino
Director – Presidente y Demás Miembros
el Consejo de Escuela de Ingeniería Química

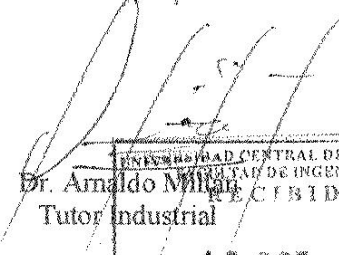
Estimado Profesor José A. Sorrentino y demás miembros del Consejo de Escuela de de Escuela de Ingeniería Química, los abajo firmantes, miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado de la Bachiller: **Lisbeth Carolina Moreno Velásquez, CI: 18.933.108**, cuyo título es: **"MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE UN YESO ALFA PRODUCIDO CON MATERIA PRIMA NACIONAL, MEDIANTE EL USO DE ADITIVOS."** nos dirigimos ante este honorable cuerpo con la finalidad de dejar constancia del alto nivel calidad del trabajo realizado, en cuanto a su ejecución, presentación y utilidad de los resultados, lo que ameritó que se le asignara la nota máxima obtenible en estos casos: **Veinte puntos (20)**. Así mismo, hemos decidido solicitar ante este cuerpo se le conceda una **Mención Honorífica** como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado y por su significativo aporte en la *investigación, desarrollo y producción en el país del Yeso "α", utilizando 100 % de materias primas nacionales.*

Atentamente,


Prof. Ailimee Márquez
Jurado Principal


Prof. Ronald Torres
Jurado Principal


Prof. Nelson Zamacho
Tutor Académico


Dr. Arnaldo Milán
Tutor Industrial

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERIA
RECEBIDO
13 OCT
DIRECCION DE INGENIERIA QUIMICA

Dedicado a mi padre Noel Moreno,

A ti papá,

Para ti y por ti.

AGRADECIMIENTOS

A la “Casa que Vence las Sombras”, la ilustre Universidad Central de Venezuela, por permitirme formarme como profesional en una de sus facultades, explorar oportunidades y hacer realidad uno de mis más preciados sueños.

A mi tutor industrial Dr. Arnaldo Millán, por permitirme desarrollar este trabajo de investigación, por estar ahí siempre que lo necesité y por enseñarme todo lo que en este año he aprendido, gracias profesor usted es un ejemplo a seguir.

A mi tutor académico Ing. Nelson Camacho, por aceptar ser mi tutor a pesar de todos los compromisos adquiridos.

Al Ing. Ramón Ernesto Perdomo, presidente de la Fábrica Nacional de Cementos, por su entusiasta y desinteresada colaboración para el desarrollo de este proyecto.

Al profesor Jesús Batista por ayudarme en todo lo que necesité durante mi estancia en el IUT.

Al Ing. Humberto Kum, por ser más que un profesor, ser un padre para mí, gracias por todo su apoyo profesor, personas como usted son necesarias en la vida.

A mi madre Roxana, porque formarme con el temple de una mujer como tú es el mejor regalo, aparte de darme la vida que me has concedido, gracias por ser mi mamá.

A ti Lissette, por escucharme, darme esperanzas, apoyarme en este camino de tesis, compartir mis triunfos y derrotas, gracias por ser mi hermana.

A mis tías madres, Tía Margot, Carmen, Estela, Marina y Fanny, son el soporte que mi vida necesita, gracias por darme aliento para seguir adelante.

A ti Julio César, porque los caminos son largos pero contigo todos se hacen cortos y transitables, gracias por comprenderme, te amo.

A mis queridos amigos Humberto, Elaine, Yimmi, Damastes y Liber, futuros colegas gracias por estar en esta parte de mi vida, por permitirme conocerlos y estar ahí en los momentos dichosos y no tan dichosos.

Este trabajo fue realizado bajo los auspicios de la Fábrica Nacional de Cementos C.A. (FNC). En el marco del convenio IUTFRP/FUNDATEC/FNC.

Moreno V., Lisbeth C.

MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE UN YESO ALFA PRODUCIDO CON MATERIA PRIMA NACIONAL MEDIANTE EL USO DE ADITIVOS

**Tutor Académico: Prof. Nelson Camacho. Tutor Industrial: Dr. Arnaldo Millán.
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
Año 2011, 126pág.**

Palabras Claves: Yeso Alfa, Hemihidratos, Yeso Odontológico, Aditivos para Yesos
Resumen.

En Venezuela se produce hemihidrato β siendo inexistente la producción del hemihidrato α . Sin embargo, en trabajos de investigación previos se ha demostrado la posibilidad de obtener el hemihidrato α a partir de materia prima nacional, por lo que resulta de gran interés evaluar la posibilidad de producir un hemihidrato α y que permita el desarrollo de un producto con características similares al importado, lo que requiere modificar sus propiedades mediante el empleo de aditivos. Adicionalmente, la ejecución de este trabajo de investigación constituye un aporte significativo no solo desde el punto de vista técnico sino también económico, al proyecto que se viene desarrollando desde el año 2008 sobre la producción del hemihidrato α en el país. Para llevar a cabo este trabajo se obtuvo un hemihidrato α mediante el tratamiento de la materia prima en un autoclave en presencia de aditivos: ácidos y sales, bajo condiciones de temperatura y presión controladas. La transformación óptima se logró mediante el tratamiento de partículas de aproximadamente 4 mm de diámetro de materia prima con una solución de cloruro de calcio dihidratado al 30 % p/p, en presencia de una atmósfera saturada de vapor de agua y presión de 4 atm, bajo un tratamiento térmico preconcebido. Los yesos hemihidratados α obtenidos, fueron caracterizados física y químicamente para evaluar la calidad del producto obtenido y compararlo con yesos odontológicos comerciales de referencia, determinándose que el tiempo de fraguado, el período de inducción y la resistencia mecánica son menores en el yeso obtenido, por lo cual se seleccionaron aditivos con efecto retardante y que a su vez promuevan una mayor resistencia mecánica. Como aditivos se utilizaron ácido bórico, ácido cítrico, bórax, carboximetilcelulosa, cloruro de calcio, alginato de sodio, goma arábiga, leche entera, yeso paria tipo I y tripolifosfato de sodio, los cuales fueron dosificados a las mezclas hemihidrato/agua en diferentes concentraciones. Los resultados más relevantes se obtuvieron con el ácido cítrico, ácido bórico, alginato de sodio, y tripolifosfato de sodio en concentraciones de 0,03 %; 0,1 %; 0,07 % y 0,08 %, respectivamente. Adicionalmente se utilizaron combinaciones de estos aditivos con la finalidad de aprovechar las ventajas de cada uno para mejorar las propiedades obtenidas. Los mejores resultados se lograron con la dosificación de 0,08 % de TF y 0,18 % de AB/TF, siendo la dosificación 0,08 % de TF la que permitió obtener un yeso modificado con características similares a un yeso alfa comercial.

	Pág.
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABLAS	XII
CAPÍTULO I	13
INTRODUCCIÓN	13
CAPÍTULO II	15
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	15
II.1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.	15
II.2.- ANTECEDENTES.	16
II.3.- OBJETIVOS.	19
II.3.1.- Objetivo General.	19
II.3.2.- Objetivos Específicos.	19
CAPÍTULO III	20
MARCO TEÓRICO	20
III.1.- GYPSUM.	20
III.1.1.- Tipos de Yesos Minerales.	21
III.1.1.1.- Solubilidad de las Variedades del Yeso.	22
III.1.2.- Aplicaciones del Yeso.	23
III.2.- HEMIHDRATOS.	25
III.2.1.- Hidratación del Hemihidrato.	28
III.2.2.- Propiedades de los Hemihidratos y sus Mezclas.	30
III.2.2.1.- Velocidad de Fraguado.	30
III.2.2.2.- Tiempo de Fraguado.	31
III.2.2.3.- Temperatura de Fraguado.	32
III.2.2.4.- Relación Agua/Yeso (a/y) o Poder Hidráulico.	33
III.2.2.5.- Resistencia a la Compresión.	34
III.2.2.6.- Expansión de Fraguado.	35
III.2.2.7.- Porosidad de los Cuerpos Obtenidos.	35

III.3.- ADITIVOS.	36
III.3.1.- Acelerantes.	39
III.3.1.1.- Efecto de los Aceleradores.	40
III.3.2.- Retardantes.	41
III.3.2.1.- Efecto de los Retardadores.	42
CAPÍTULO IV	45
MARCO METODOLÓGICO	45
IV.1.- BENEFICIO DE LA MATERIA PRIMA.	46
IV.1.1.- Caracterización de la Materia Prima: Etapa I.	46
IV.2.- OBTENCIÓN DEL YESO HEMIHIDRATADO α.	49
IV.2.1.- Caracterización del yeso HH α producido y comercial: Etapa II.	54
IV.3.- ADITIVOS: SELECCIÓN Y ACONDICIONAMIENTO.	55
IV.4.- DOSIFICACIÓN.	56
IV.4.1.- Caracterización de los HH Dosificados: Etapa III.	58
CAPÍTULO V	59
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	59
V.1.- MATERIA PRIMA.	59
V.1.1.- Análisis Químico de la Materia Prima.	59
V.1.2.- Calorimetría Diferencial de Barrido y Termogravimetría de la Materia Prima.	60
V.1.3.- Distribución Granulométrica de la Materia Prima.	62
V.1.4.- Densidad de la Materia Prima.	64
V.1.5.- Dureza de la Materia Prima.	64
V.1.6.- Difracción de Rayos X de la Materia Prima.	65
V.1.7.- Microscopía Electrónica de Barrido de la Materia Prima.	66
V.2.- OBTENCIÓN DEL YESO HEMIHIDRATADO α.	66
V.2.1.- Tratamientos Térmicos y Morfología de los Cristales.	67
V.2.2.- Densidad de los Yesos HH α Obtenidos y de Referencia.	76
V.2.3.- Difracción de Rayos X de los Yesos HH α Obtenidos y de Referencia.	77
V.2.4.- Microscopía Electrónica de Barrido de los HH α Obtenidos.	81
V.2.5.- Análisis Químico del Yeso HH α 5.	89
V.2.6.- Calorimetría Diferencial de Barrido del Yeso HH α 5.	90
V.2.7.- Distribución Granulométrica de los Yesos HH α 5 y de Referencia.	91
V.2.8.- Temperatura de Fraguado de los Yesos HH α 5 y de Referencia.	94
V.2.9.- Tiempo de Fraguado de los Yesos HH α 5 y de Referencia.	95
V.2.10.- Resistencia Mecánica de los Yesos HH α 5 y de Referencia.	96

V.3.- ADITIVOS: SELECCIÓN Y ACONDICIONAMIENTO.	97
V.4.- DOSIFICACIÓN.	98
V.4.1.- Temperatura de Fraguado de las Mezclas de Yeso HH α 5 Dosificado.	100
V.4.1.1.- Efecto del Ácido Bórico sobre las Mezclas y/a Dosificadas.	100
V.4.1.2.- Efecto del Ácido Cítrico sobre las Mezclas y/a Dosificadas.	101
V.4.1.3.- Efecto del Alginato de Sodio sobre las Mezclas y/a Dosificadas.	102
V.4.1.4.- Efecto del Bórax sobre las Mezclas y/a Dosificadas.	102
V.4.1.5.- Efecto del Cloruro de Calcio sobre las Mezclas y/a Dosificadas.	103
V.4.1.6.- Efecto de la Carboximetil Celulosa sobre las Mezclas y/a Dosificadas.	104
V.4.1.7.- Efecto de la Goma Arábica sobre las Mezclas y/a Dosificadas.	104
V.4.1.8.- Efecto de la Leche Entera sobre las Mezclas y/a Dosificadas.	105
V.4.1.9.- Efecto del Tripolifosfato de Sodio sobre las Mezclas y/a Dosificadas.	106
V.4.1.10.- Efecto del Yeso Paria Tipo I sobre las Mezclas y/a Dosificadas.	107
V.4.1.11.- Efecto de las Mezclas Binarias de Aditivos sobre las Mezclas y/a Dosificadas.	109
V.4.2.- Tiempo de Fraguado de las Mezclas Dosificadas Seleccionadas.	115
V.4.3.- Resistencia a la Flexión en 3 Puntos de las Mezclas y/a con las Dosificaciones Seleccionadas.	117
 CAPÍTULO VI	 121
 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	 121
VI.1.- CONCLUSIONES.	121
VI.2.- RECOMENDACIONES.	123
 BIBLIOGRAFÍA	 125
 APÉNDICES	 128
 ANEXOS	 ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.- Curva de solubilidad del yeso. (Klimchouk, 1996)	23
Figura 2.- Aplicaciones del yeso. (Arzabe, 1993)	24
Figura 3.- MEB de las variedades alotrópicas del hemihidrato. (Singh, Middendorf, 2007)	26
Figura 4.- Rapidez de evolución total del calor y calor total desprendido durante la hidratación de los diferentes hemihidratos a 25 °C. (Singh, Middendorf, 2007)	28
Figura 5.- Desarrollo de la resistencia a medida que el hemihidrato fragua. (Lewry, Williamson, 1994)	30
Figura 6.- Tipos de porosidad presentes en los yesos fraguados: a) cavidad causada por la presencia de agua sin reaccionar en la masa fraguada b) microporosidad causada por el crecimiento de los cristales individuales. (Morín, 2004)	36
Figura 7.- Variación de la temperatura con el tiempo durante la hidratación del hemihidrato α en presencia de 0,05% en peso de ácidos carboxílicos, relación $a/y = 0,35$. (Singh, Middendorf, 2007).	43
Figura 8.- Variación de la temperatura con el tiempo durante la hidratación del hemihidrato α en presencia de diferentes concentraciones (% en peso) de Ácido Maléico, relación $a/y=0,35$. (Singh, Middendorf, 2007).	44
Figura 9.- Diagrama de flujo correspondiente a la metodología general.	45
Figura 10.- Diagrama de flujo del proceso de obtención del yeso $HH\alpha$.	50
Figura 11.- Tratamiento Térmico Referencial (TTR).	50
Figura 12.- Montaje experimental para producir el hemihidrato α en el autoclave.	51
Figura 13.- Montaje experimental de las mezclas para producir el hemihidrato α : (a) Vehículo junto al yeso ($\Phi= 4$ mm) directamente en el recipiente (b) Yeso ($\Phi= 4$ mm) en un vaso de precipitado sin medio acuoso, pero con agua destilada en el recipiente del autoclave (c) Vehículo y yeso ($\Phi= 4$ mm) juntos en el vaso de precipitado y agua destilada en el recipiente del autoclave (d) Vehículo y yeso ($\Phi= 90$ μ m) juntos en el vaso de precipitado y agua destilada en el recipiente del autoclave.	52
Figura 14.- Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido: (a) del yeso natural y (b) primera derivada de la pérdida de peso.	62

Figura 15.- Curva acumulativa correspondiente a la molienda del yeso natural durante 240 minutos, curva correspondiente a la molienda realizada (A) curva de referencia. (B) curva de la materia prima.	63
Figura 16.- Distribución granulométrica de la fracción de materia prima molida por 240 min y tamizada bajo la malla N° 200.	64
Figura 17.- Yeso natural proveniente de El Morrito, Edo. Guárico: a) estado original b) raya realizada con la uña.	65
Figura 18.- Difracción de rayos X del yeso natural proveniente de El Morrito, Edo. Guárico.	65
Figura 19.- Fotomicrografías tomadas con MEB de la superficie de fractura de la materia prima: a) 100X, b) 500X.	66
Figura 20.- Tratamiento Térmico R1 y montaje aplicado a la Mezcla M1, M2, M3 y fotomicrografía de la mismas a 200X luego de culminado el tratamiento.	69
Figura 21.- Tratamiento Térmico R2 y montaje aplicado a la Mezcla M4 y fotomicrografía de la misma a 200X luego de culminado el tratamiento.	70
Figura 22.- Tratamiento Térmico R3 y montaje aplicado a la Mezcla M5 y fotomicrografía de la misma a 200X luego de culminado el tratamiento.	70
Figura 23.- Tratamiento Térmico R4 y montaje aplicado a la Mezcla M6 y fotomicrografía de la misma a 200X luego de culminado el tratamiento.	71
Figura 24.- Tratamiento Térmico R5 y montaje aplicado a la Mezcla M7, M8 y fotomicrografías de las mismas a 200X luego de culminado el tratamiento.	74
Figura 25.- Tratamiento Térmico R1 y montaje aplicado a la Mezcla M9, M10, M11 y fotomicrografías de las mismas a 200X luego de culminado el tratamiento.	75
Figura 26.- Difracción de rayos x de los yesos HH α 1, HH α 2, HH α 3, HH α 4, HH α 5, YPATIII, YPRTIV, YM.	79
Figura 27.- Difracción de rayos x de los yesos HH α 6, HH α 7, HH α 8, HH α 9, HH α 10, HH α 11, YPATIII, YPRTIV, YM.	80
Figura 28.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HH α 1: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.	83
Figura 29.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HH α 2: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.	83
Figura 30.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HH α 3: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.	84

Figura 31.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HH α 4: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.	84
Figura 32.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HH α 5: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.	85
Figura 33.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HH α 6: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.	85
Figura 34.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HH α 7: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.	86
Figura 35.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HH α 8: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.	86
Figura 36.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HH α 9: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.	87
Figura 37.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HH α 10: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.	87
Figura 38.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HH α 11: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.	88
Figura 39.- Gráfico de DSC y ATG: (a) del yeso HH α 5, (b) primera derivada de la pérdida de peso del yeso HH α 5.	91
Figura 40.- Curva acumulativa correspondiente a la molienda del yeso HH α 5 para distintos tiempos de molienda.	92
Figura 41.- Distribución granulométrica de los yesos de referencia YPATIII, YPRTIV, YM y YPBTIV.	93
Figura 42.- Distribución granulométrica obtenida mediante granulometría láser de la fracción de HH α 5 molida por 130 minutos y pasante por la malla N° 200.	93
Figura 43.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso obtenido y los de referencia, para una relación yeso/agua 72/28.	94
Figura 44.- Velocidad de Fraguado del Yeso HH α 5 y los de Referencia, para una relación yeso/agua 72/28.	96
Figura 45.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HH α 5 en presencia de diferentes concentraciones de AB, para una relación yeso/agua 72/28.	100

Figura 46.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HHa5 en presencia de diferentes concentraciones de AC, para una relación yeso/agua 72/28.	101
Figura 47.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HHa5 en presencia de diferentes concentraciones de AS, para una relación yeso/agua 72/28.	102
Figura 48.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HHa5 en presencia de diferentes concentraciones de BX, para una relación yeso/agua 72/28.	103
Figura 49.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HHa5 en presencia de diferentes concentraciones de CC, para una relación yeso/agua 72/28.	103
Figura 50.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HHa5 en presencia de diferentes concentraciones de CMC, para una relación yeso/agua 72/28.	104
Figura 51.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HHa5 en presencia de diferentes concentraciones de GA, para una relación yeso/agua 72/28.	105
Figura 52.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HHa5 en presencia de diferentes concentraciones de LP, para una relación yeso/agua 72/28.	106
Figura 53.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HHa5 en presencia de diferentes concentraciones de TF, para una relación yeso/agua 72/28.	107
Figura 54.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HHa5 en presencia de diferentes concentraciones de PA, para una relación yeso/agua 72/28.	107
Figura 55.- Período de inducción de las mejores dosificaciones elaboradas con los aditivos seleccionados, para una relación yeso/agua 72/28.	108
Figura 56.- Aspecto de las probetas fraguadas de las mezclas binarias AC/CC con las relaciones: (a) 0,80 y (b) 0,83.	109
Figura 57.- Variación de la Temperatura de Fraguado de las Dosificaciones Mejoradas, para una relación yeso/agua 72/28.	113

Figura 58.- Tiempo de Fraguado de las mezclas y/a dosificadas con los aditivos seleccionados y sus combinaciones, para una relación yeso/agua 72/28.	116
--	-----

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla N° 1.- Variedades del yeso natural.	21
Tabla N° 2.- Productos del yeso de acuerdo a la temperatura de tratamiento.	22
Tabla N° 3.- Propiedades de los hemihidratos α y β .	26
Tabla N° 4.- Efecto de la relación a/y sobre la resistencia a la compresión.	34
Tabla N° 5.- Aditivos de uso común utilizados en la producción del hemihidrato α .	37
Tabla N° 6.- Aditivos de uso común que varían las propiedades del yeso.	38
Tabla N° 7.- Aditivos utilizados para la obtención del yeso hemihidratado α .	49
Tabla N° 8.- Mezclas y procedimientos utilizados para la obtención del hemihidrato α , según la granulometría.	53
Tabla N° 9.- Aditivos utilizados para modificar las mezclas yeso/agua.	57
Tabla N° 10.- Composición química de la materia prima.	60
Tabla N° 11.- Densidad de los yesos obtenidos y de referencia.	76
Tabla N° 12.- Composición química del yeso HH α 5.	89
Tabla N° 13.- Resistencia a la flexión en 3 puntos de los yesos HH α 5 y los de referencia, para una relación yeso/agua 72/28.	97
Tabla N° 14.- Concentración de aditivo utilizado en cada dosificación.	99
Tabla N° 15.- Concentración de aditivos mezclados empleados en cada dosificación.	110
Tabla N° 16.- Temperatura de fraguado y períodos de inducción de las dosificaciones seleccionadas y de los yesos comerciales.	115
Tabla N° 17.- Tiempo de fraguado de las dosificaciones seleccionadas y de los yesos comerciales de referencia.	117
Tabla N° 18.- Resistencia a la flexión en 3 puntos de las mezclas y/a dosificadas seleccionadas, para una relación y/a 72/28.	118
Tabla N° 19.- Resumen de los ensayos de caracterización realizados a las mezclas y/a dosificadas seleccionadas.	119

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El yeso natural también llamado gypsum es un mineral constituido esencialmente de sulfato de calcio con dos moléculas de agua de cristalización, entre sus principales aplicaciones industriales se tienen: fertilizantes (en terrenos secos y alcalinos), lecho (en pulido de planchas de vidrio) y base (en pigmentos para pinturas) (Turco, 1996). Para ser utilizado en otras actividades se debe realizar un tratamiento térmico, obteniendo entre otros productos el hemihidrato. El yeso hemihidratado existe bajo dos formas α y β , la forma β se obtiene por calcinación a temperaturas aproximadas de 120 °C en aire seco o al vacío, mientras que la forma α se obtiene en presencia de soluciones salinas o ácidas y presión igual o diferente a la atmosférica (Singh, Middendorf, 2007). En general, para obtener una de estas variedades de hemihidrato es necesario someter el gypsum a varios procesos, los cuales involucran molienda para obtener un polvo con una distribución del tamaño de partícula adecuada, calcinación o deshidratación para eliminar total o parcialmente el agua de cristalización de la roca gypsum en presencia o no de aditivos como en el caso del hemihidrato α , homogenización y mezcla del hemihidrato obtenido con aditivos para modificar las propiedades de acuerdo a los requerimientos industriales. Los aditivos pueden afectar la reología de la mezcla, tiempo de fraguado, expansión, velocidad de fraguado, densidad, porosidad, dureza y resistencia mecánica del producto final, es por esto que son agregados en cantidades estrictamente dosificadas (Turco, 1996). Así, la modificación de las propiedades de un yeso implica cierta complejidad ya que involucra un conjunto de parámetros interrelacionados, los cuales necesitan un control preciso para garantizar un proceso controlado y en consecuencia un material con propiedades reproducibles.

Para realizar el trabajo especial de grado se pretendió modificar las propiedades de un hemihidrato alfa obtenido a partir de materia prima nacional, para lo cual es necesario

estudiar la influencia y la concentración requerida de un conjunto de aditivos capaces de modificar dichas propiedades, lo cual permitirá formular un producto que represente una alternativa factible ante el producto comercial.

Para lograr los objetivos planteados, se requiere producir yeso hemihidratado alfa siguiendo una metodología desarrollada en trabajos previos, para ello es necesario beneficiar la materia prima, caracterizarla y transformarla. La caracterización comprende ensayos de difracción de rayos x, densidad, dureza, microscopía electrónica de barrido, análisis térmico, distribución granulométrica y calorimetría diferencial de barrido. Una vez transformada la materia prima sometiendo el gypsum a tratamientos térmicos en presencia de distintas sustancias o aditivos, se procede a seleccionar el producto obtenido en función de las mejores propiedades, y caracterizarlo al igual que la materia prima para evaluar sus propiedades físicas y mecánicas (tiempo y temperatura de fraguado y resistencia mecánica) para luego compararlo con los yesos odontológicos comerciales seleccionados.

Finalmente, el yeso obtenido es aditivado, para lo cual se elaboran dosificaciones específicas utilizando distintas sustancias que modifican las propiedades deseadas del producto, se evalúan las mismas propiedades físicas y mecánicas evaluadas en el producto sin aditivar y se comparan los resultados obtenidos con los yesos odontológicos.

Con los resultados obtenidos en este trabajo especial de grado se pretende complementar el proyecto sobre la producción de yeso hemihidrato α elaborado con materia prima nacional que se viene desarrollando desde el 2008 (Hung, 2008), logrando así el dominio de todas las etapas del proceso de producción del mismo, lo cual constituye un aporte significativo, no solo desde el punto de vista técnico sino que además se estará colaborando con el desarrollo económico del país mediante el aprovechamiento de una de las materias primas nacionales hasta ahora marginal.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

II.1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

El gypsum se encuentra en masas compactas en la naturaleza, es un mineral de significativa importancia comercial, a partir del cual se puede obtener un conjunto de derivados de amplia aplicación gracias a que sus propiedades son fácilmente modificables; entre estos derivados se obtiene el yeso hemihidratado alfa (α) o beta (β) según las condiciones bajo las cuales se elabore el mismo. Estos hemihidratos son aglomerantes hidráulicos que al ser mezclados con agua forman una masa uniforme y semifluida que es capaz de endurecerse por la reacción de hidratación del compuesto químico que los forma. (Turco, 1996)

El hemihidrato β es de amplia aplicación en el área de la construcción, agricultura y en el área de la industria cerámica, donde se utiliza para la elaboración de moldes destinados al conformado de materiales cerámicos. Mientras que el hemihidrato α es un material fundamental en el campo de la odontología, donde se utiliza para la elaboración de modelos de estudio de estructuras bucales, entre otras aplicaciones de interés técnico. (Hung, 2008)

En Venezuela actualmente existen industrias productoras del hemihidrato β , siendo inexistente la producción del hemihidrato α . En trabajos de investigación previos se ha demostrado la factibilidad de obtener yeso hemihidrato α a partir de materia prima nacional (gypsum) (Hung, 2008). Sin embargo, el material aún dista mucho de ser una opción viable respecto al producto comercializado actualmente, ya que el yeso obtenido difiere en las velocidades de fraguado y propiedades mecánicas, por lo que resulta de gran interés evaluar las distintas posibilidades de controlar dichas propiedades experimentalmente, lo que permitiría modificar el hemihidrato α

obtenido. Para modificar las distintas propiedades del yeso se pueden agregar aditivos, los cuales han sido detectados en los yesos comerciales. En consecuencia, en este trabajo se propone estudiar la influencia y la concentración requerida de un conjunto de aditivos capaces de modificar las propiedades del yeso, lo cual conduciría a la formulación de un producto que pueda ser una alternativa factible ante el producto comercial.

Adicionalmente, esta investigación permitirá complementar el proyecto sobre la producción de yeso hemihidrato α elaborado con materia prima nacional que se viene desarrollando desde el 2008 (Hung, 2008), logrando así el dominio de todas las etapas del proceso de producción del mismo, lo cual sería un gran aporte, no solo desde el punto de vista técnico sino que además se estaría colaborando con el desarrollo económico del país mediante el aprovechamiento de una de las materias primas nacionales hasta ahora marginal.

II.2.- ANTECEDENTES.

Este trabajo es parte de un proyecto macro que tiene como objetivo la obtención de yesos hemihidratados para distintas aplicaciones a partir de materia prima nacional. Fundamentalmente, el proyecto está orientado a la obtención de yesos para aplicaciones especiales, tal es el caso del yeso hemihidratado α . Investigaciones previas se han basado en la utilización del gypsum como materia prima, el yeso hemihidratado α como producto de éste, y los aditivos químicos como modificadores de las propiedades del yeso α y β . Entre los trabajos precedentes que revisten interés para desarrollar esta investigación se tienen:

- **Arzabe M. José O. (1993)**, realizó un estudio de preparación y caracterización de materiales de yeso (hemihidrato y anhidrita) aditivados con alumbre, carboximetil celulosa, arena silícea y talco, llevando a cabo evaluaciones del yeso modificado a nivel estructural, microestructural y su comportamiento térmico, determinando como pueden modificarse para ser aplicados como: yesos de revestimiento, de uso

odontológico y artesanal, yeso para construcción, para la fabricación de tizas escolares, etc. Para lograr esto, evaluó diferentes mezclas de yeso modificadas con los aditivos antes mencionados, las cuales fueron analizadas mediante técnicas de difracción de rayos X, análisis térmico, microscopía electrónica de barrido y se evaluaron propiedades físicas como la porosidad, absorción de agua y resistencia a la compresión. Como resultados, señaló que todos estos materiales aditivados pueden ser clasificados como estructuras cristalinas dispersas homogéneamente, las cuales son continuas a lo largo de la matriz y pueden ser heterogéneas si contienen cristales diferentes, por otro lado, obtuvo que en las concentraciones empleadas, el alumbre como aditivo actúa como un acelerador, disminuyendo el tiempo y fraguado y la porosidad, aumentando a su vez la resistencia; la carboximetil celulosa actúa como un retardador, aumentando el tiempo de fraguado y la porosidad, por ende disminuye la resistencia, mientras que el talco actúa como acelerador, pero no se obtiene un aumento de resistencia notable, lo cual también es el caso de la arena silíceo ya que no tiene efecto sobre el tiempo de fraguado.

- **Morín L. Gladys (2004)**, desarrolló un estudio comparativo entre dos tipos de yeso utilizados en el conformado de piezas sanitarias, debido a que éstos diferían en su vida útil, el yeso Paria tipo VII de origen nacional permitía campañas de hasta 80 coladas y un yeso importado que permitía alcanzar las 120 coladas. Evaluó la resistencia mecánica de ambos yesos ya que ésta tiene una relación con la duración o campaña de los moldes. Comparó sobre probetas de distinta relación agua/yeso, para lo cual realizó estudios de resistencia a la flexión en tres puntos, microscopía electrónica de barrido y determinó el tiempo y la temperatura de fraguado, entre otros. Las probetas cuya relación fue 57/43 presentaron la mayor resistencia para ambos yesos. Observó la superficie de fractura mediante MEB logrando detectar la presencia de impurezas y una marcada macroporosidad en las probetas del yeso nacional. Estos resultados y los conceptos y principios del procesamiento coloidal de polvos, le permitieron explicar las razones de corta duración de los moldes de yeso Paria tipo VII respecto a los elaborados con el yeso

de referencia. Además, con el empleo de un aditivo con efecto acelerante del fraguado (K_2SO_4) y la aplicación del tamizado de la mezcla, logró incrementar la resistencia mecánica, análogamente, con el uso de un dispersante no iónico (Genapol PF) y el empleo del tamizado, obtuvo la misma resistencia lograda con el K_2SO_4 . A partir de estos resultados concluyó que con el uso de los aditivos antes citados y la técnica del tamizado, es posible mejorar la calidad de los cuerpos elaborados con yeso nacional, alcanzando valores de resistencias mecánicas incluso superiores al obtenido para el yeso de referencia. De esta forma logró establecer una vía económica factible para solucionar un problema latente en una de las industrias cerámicas sanitarias del país.

- **Yuk Ming X. Hung H.(2008)**, en su trabajo estudió la posibilidad de producir yeso α a partir de materia prima nacional, mediante el método de deshidratación en presencia de sales, para lo cual ubicó y seleccionó la materia prima en función de los yacimientos de mineral de yeso en Venezuela, caracterizó y benefició la materia prima seleccionada, mediante ensayos de densidad, difracción de rayos X, dureza y microscopía electrónica de barrido. Luego sometió la materia prima al proceso de deshidratación en presencia de sales a presión atmosférica, caracterizó el producto obtenido y lo comparó con un yeso hemihidratado α comercial. Logró obtener yeso hemihidratado α a partir de materia prima nacional, concluyendo que la obtención mediante esta técnica ocurre por un proceso de disolución y recristalización. Por último, refiere que existe una diferencia entre ciertas propiedades, como la alta resistencia mecánica del yeso comercial respecto al obtenido, señalando que esto podía deberse a la incorporación de aditivos.
- **Arias T. y Ricaurte M. (2010)**, realizaron una investigación, la cual tuvo como objetivo evaluar la factibilidad de obtención de yeso hemihidratado α en presencia de sales a altas presiones, para lo cual era necesario diseñar y emplear un autoclave. Para el diseño del equipo, primero determinaron el ciclo térmico que permitiera la formación de cristales definidos, posteriormente procedieron a la obtención de los parámetros cinéticos para el sistema en estudio. Adicionalmente,

realizaron pruebas con diferentes agitadores para determinar el agitador que permitiera la obtención de partículas uniformes, así como ensayos para seleccionar el material del equipo y utilizaron criterios de diseño para obtener la especificaciones del autoclave (volumen, temperatura y presión de operación, etc). Para comprobar que se obtenían cristales definidos trabajaron en un autoclave de laboratorio a diferentes presiones, obteniendo un producto con cristales bastante definidos, y propiedades físicas y mecánicas aceptables.

II.3.- OBJETIVOS.

A continuación se presentan los objetivos que se alcanzarán en este trabajo especial de grado.

II.3.1.- Objetivo General.

Elaborar yeso alfa mejorado, a partir de materia prima nacional utilizando aditivos para obtener un yeso con características similares al yeso comercial.

II.3.2.- Objetivos Específicos.

1. Producir una cantidad de yeso hemihidratado α , siguiendo procedimientos descritos en trabajos previos, el cual es necesario para las pruebas experimentales.
2. Evaluar las propiedades físicas y mecánicas del yeso hemihidratado α obtenido, para identificar los parámetros a ser modificados.
3. Seleccionar los aditivos y la concentración óptima de éstos para obtener un yeso hemihidratado α modificado bajo las especificaciones establecidas.
4. Evaluar el producto final mediante caracterizaciones químicas y físicas.
5. Comparar el yeso hemihidratado α aditivado con las referencias comerciales.

CAPÍTULO III

MARCO TEÓRICO

El fundamento teórico de este trabajo está enfocado sobre tres elementos fundamentales: el gypsum como materia prima, el yeso α como derivado del gypsum, y los aditivos químicos como elementos modificadores de las propiedades del yeso α . Para su desarrollo, se ha recopilado información que contiene las bases teóricas, tales como conceptos, definiciones, nociones y principios necesarios para cumplir con los objetivos propuestos.

III.1.- GYPSUM.

El yeso natural también llamado gypsum en latín (del griego gypso) o piedra de aljez de raíz mozárabe, es un mineral constituido esencialmente de sulfato de calcio con dos moléculas de agua de cristalización, cuya fórmula química es $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, llamado comúnmente sulfato de calcio dihidratado o yeso dihidratado (Turco, 1996). Es de color blanco o amarillento y se encuentra en masas compactas en la naturaleza, algunas veces sin embargo puede ser de color gris, rojo o marrón debido a la presencia de materiales extraños o impurezas como arcilla, óxido de hierro u otros óxidos de metales (Peyton, 1964).

El $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es soluble en ácido clorhídrico caliente, insoluble en alcohol, y en solución con cloruro de bario produce un precipitado blanco de sulfato de bario. Ciertas sales como los cloruros alcalinos y de magnesio, así como el tiosulfato de sodio, el ácido clorhídrico y el ácido nítrico aumentan la solubilidad del yeso dihidratado en el agua drásticamente debido a la formación de sales dobles más solubles. Asimismo, su solubilidad en el agua es parcial y depende de la temperatura (Morín, 2004).

III.1.1.- Tipos de Yesos Minerales.

En la naturaleza, el mineral de yeso se puede encontrar de diferentes formas, en grandes cristales incoloros, coloreados, cristales pequeños fibrosos, etc. En la Tabla N° 1 se presentan algunas de las variedades de yesos que se pueden encontrar, producto de los distintos hábitos de cristalización.(Millán, 2011)

Tabla N° 1.- Variedades del yeso natural.

Variedades	Yeso Masivo	Mineral masivo de diversos colores en función de las impurezas, opaco y mate, a veces granular.
	Alabastro	Yeso masivo o sacaroideo de color claro y traslucido, utilizado para la fabricación de esculturas diversas y en ventanales durante la Edad Media.
	Selenítico	Yeso en grandes cristales tabulares (hasta más de 11 m.), espático, transparente, incoloro o débilmente coloreado, de brillo vítreo y fácilmente exfoliable en finísimas láminas.
	Lenticular	Subvariedad del anterior en cristales lenticulares de menor tamaño.
	Fibroso o Columnar	Agregado de cristales fibrosos de yeso, que aparece rellenando fracturas, con brillo céreo, sedoso o madreporico y color claro.
	Acicular	Cristales incoloros, transparentes y prismáticos, con intenso brillo vítreo, relativamente común en zonas de alteración de sulfuros.
	Maclas en punta de flecha	Capas y agregados lenticulares en rosa del desierto.

Fuente: Millán, 2011

Si bien los hábitos de cristalización influyen en las variedades de yesos existentes, todos presentan el mismo comportamiento al ser sometidos a un incremento de temperatura controlado. Al someter el yeso mineral a un proceso de calentamiento éste pierde total o parcialmente las moléculas de agua de cristalización, lo cual da lugar a nuevos productos que tienen diferentes fines en la industria. En la Tabla N° 2 se pueden observar los distintos productos obtenidos del yeso mineral según la temperatura a la cual es sometido.

Tabla N° 2.- Productos del yeso de acuerdo a la temperatura de tratamiento.

Denominación	Fórmula Molecular	Porcentaje de Agua	Densidad (gr/cm ³)	Transformación	
				Temperatura(°C)	Nueva Forma
Yeso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	20,92	2,31	100/115	Hemihidrato α y β
Hemihidrato α	CaSO ₄ ·½H ₂ O	6,21	2,757	>100	Anhidrita III
Hemihidrato β	CaSO ₄ ·½H ₂ O	6,21	2,625	140-200	Anhidrita III
Anhidrita III (α ó β)	CaSO ₄	<1	2,484	Cerca de 250 °C	Anhidrita II (insoluble)
Anhidrita II	CaSO ₄	0	2,945	1193	Anhidrita I
Anhidrita I	CaSO ₄	0	-	1450	Fusión o Yeso Fundido

Fuente: Turco, 1996.

En la naturaleza se ha encontrado dihidrato y anhidrita II, todas las otras modificaciones se obtienen por deshidratación parcial o total del dihidrato. De cada una de las fases meta-estables, hemihidrato y anhidrita III, se conocen dos formas que se distinguen como α ó β, estas son modificaciones estructurales de los compuestos conocidas como formas alotrópicas, siendo en realidad dos formas de un retículo cristalino, diferenciándose solamente por el grado de perfección y de crecimiento del cristal. (Turco, 1996).

III.1.1.1.- Solubilidad de las Variedades del Yeso.

La solubilidad del yeso depende del grado de hidratación que presente, ya que como se puede observar en la Figura 1(a) a temperatura ambiente el dihidrato se disuelve en agua a razón de 2,4 g/l, mientras que el hemihidrato se disuelve a razón de 10 g/l para la misma temperatura.

En el caso del dihidrato, como se muestra en la Figura 1(b), la solubilidad aumenta con la temperatura hasta llegar a un máximo de 2,66 g/l a una temperatura de 43 °C.

El aumento en solubilidad desde 0 °C hasta 43 °C es más de un 20%. A partir de este máximo la solubilidad disminuye con un aumento de la temperatura. Esta característica nos indica que las mezclas de agua (casi) saturada pero de diferentes temperaturas puede reanudar su capacidad de disolución (Klimchouk, 1996).

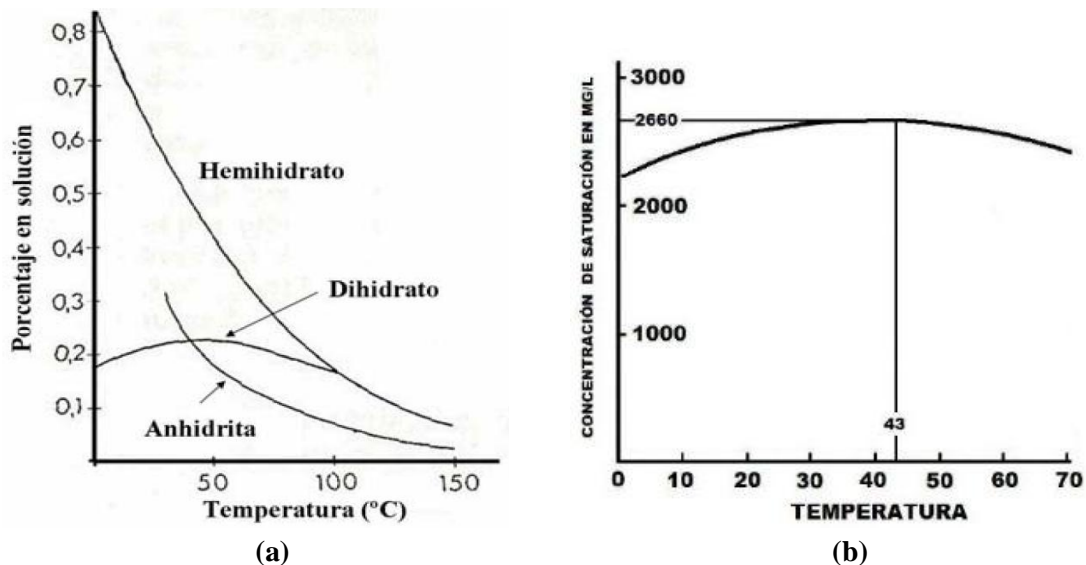


Figura 1.- Curva de solubilidad del yeso. (Klimchouk, 1996)

La solubilidad también se ve influenciada por la presión y el tamaño de los trozos de gypsum, ya que cuando la presión sobre el trozo es más grande que la presión sobre el agua dentro del mismo trozo, la solubilidad de yeso aumenta; por su parte la solubilidad de los granos y cristales pequeños es mayor que la solubilidad de los granos más grandes. Entonces es posible que una solución esté saturada respecto a los granos grandes, pero no lo está respecto a los granos pequeños. El resultado puede ser que el yeso que se disuelve de los granos finos, inmediatamente se precipita sobre los granos grandes, lo cual tiene sus consecuencias para la porosidad y permeabilidad de la roca, formando así distintas variedades de yeso (Klimchouk, 1996).

III.1.2.- Aplicaciones del Yeso.

Los productos obtenidos del yeso mineral (Tabla N° 2) son útiles para un gran número de aplicaciones dependiendo de las necesidades del consumidor: el yeso

calcinado a temperaturas mayores a 1000 °C puede liberar cal viva, la anhidrita II insoluble es un yeso extracocido que fragua lentamente al cabo de 24 a 48 horas; la anhidrita III es muy higroscópica y puede ser utilizada en la industria de la construcción. Por su parte, el yeso dihidratado en estado natural tiene aplicaciones como: fertilizante (en terrenos secos y alcalinos), lecho (en pulido de planchas de vidrio), para la fabricación de papel y base (en pigmentos para pinturas) (Morín, 2004). Las variedades hemihidratadas obtenidas por tratamiento térmico a temperaturas relativamente bajas pueden ser utilizadas para la preparación de moldes en la industria cerámica, alfarería, galvanoplastia, tizas escolares, vendas enyesadas, modelos odontológicos, etc. (Turco, 1996). En la Figura 2 se puede observar un cuadro resumen correspondiente a las aplicaciones generales de las diferentes variedades de yeso, según el grado de hidratación que presente.

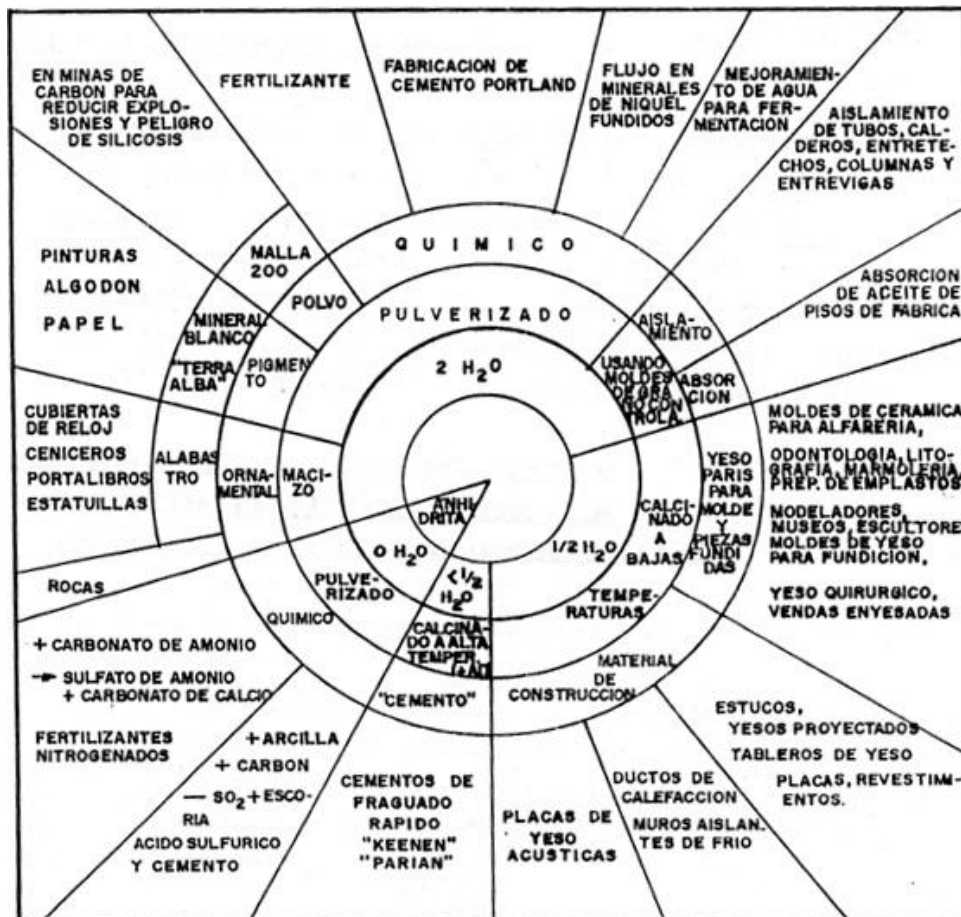


Figura 2.- Aplicaciones del yeso. (Arzabe, 1993)

III.2.- HEMIHIDRATOS.

Los yesos hemihidratados también conocidos como *hemihidratos*, son productos que se obtienen al calentar el yeso natural a temperaturas entre 110 y 115 °C (Tabla N° 2), debido a que se elimina una molécula y media del agua de cristalización del sulfato de calcio dihidratado. Al ser pulverizado hasta un tamaño de partícula impalpable y mezclado con agua, recupera fácilmente el agua de cristalización eliminada, endureciéndose rápidamente y formando así un agregado cristalino compacto. Este agregado experimenta un aumento de volumen muy leve conocido como expansión, lo que hace del hemihidrato un material ideal para la elaboración de formas o modelos de yeso, lo cual, aunado a la fluidez de las mezclas, proporciona el llenado perfecto de los moldes (Turco, 1996).

Del hemihidrato se conocen dos variedades “alotrópicas”: un hemihidrato α (HH α) de fraguado rápido y un hemihidrato β (HH β) de fraguado lento, ambas variedades se caracterizan por tener una gran solubilidad en el agua y una marcada diferencia en la resistencia de los productos de la hidratación (Goto, Molony, Ridge y West, 1966). Cuando se utiliza la misma relación agua/yeso para fraguar los hemihidratos α y β , el HH α produce un yeso con una resistencia considerablemente mayor (Singh, Middendorf, 2007).

De acuerdo con Bushuev y Borisov (1982), el HH α cristaliza en forma monocíclica mientras que el HH β cristaliza en forma trigonal, pero según Kusel y Hauner (1987) no existen diferencias cristalográficas, la forma α y β solo difieren en el tamaño y arreglo de los cristales. Mientras que Arzabe (1993), reporta que la estructura cristalográfica de ambos hemihidratos es hexagonal, tal como lo referencian las fichas ASTM.

Estudios realizados mediante microscopía electrónica de barrido, MEB, (Figura 3) han mostrado que el HH β consiste de partículas que tienen formas de escamas, constituidas de pequeños cristales, mientras que el HH α consiste de cristales transparentes ideomórfos bien formados con bordes bien definidos. El HH β tiene

mayor superficie específica por lo que requiere más agua que el HH α para poder obtener una pasta de consistencia adecuada para lograr un cuerpo fraguado con propiedades aceptables. Algunas de las propiedades de los hemihidratos se muestran en la Tabla N° 3.

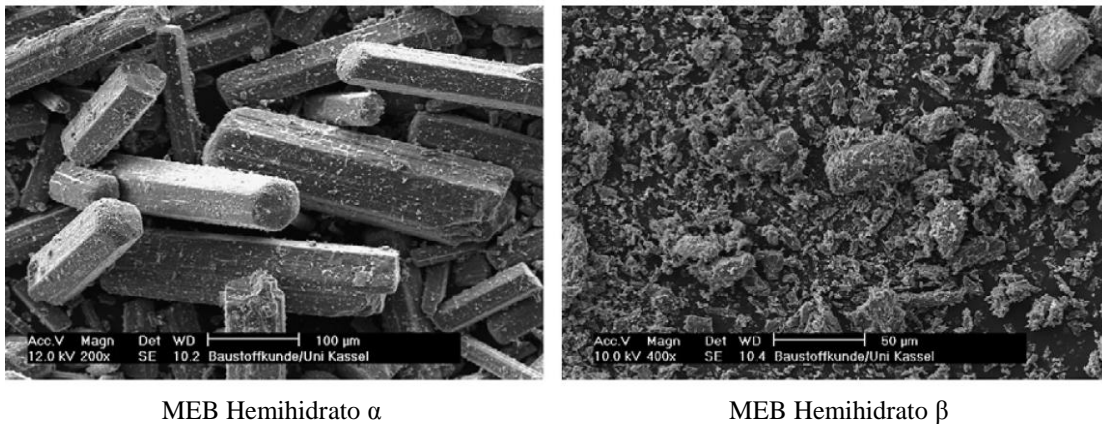


Figura 3.- MEB de las variedades alotrópicas del hemihidrato. (Singh, Middendorf, 2007)

Tabla N° 3.- Propiedades de los hemihidratos α y β .

Propiedades	HH α	HH β
Peso molecular	145,13	145,15
Volumen molar (cm ³)	2,757	2,637
Calor específico medio de 25 a 170 °C (Kcal/Kg)	0,227	0,254
Calor de hidratación (cal/mol)	4100	4600
Consistencia normal (cm ³ agua/100gr HH)	35	90
Tiempo de fraguado (min)	15-20	25-35
Expansión (%)	0,2	0,38
Resistencia a la flexión (Kg/cm ²)	66	13
Resistencia a la compresión en seco (Kg/cm ²)	560	56
Estructura cristalina	Hexagonal	Hexagonal

Fuente: Arzabe, 1993.

La obtención de estas variedades depende del proceso de producción ya sea industrial o a escala de laboratorio, el HH α es preparado por métodos vía húmeda y el HH β es preparado por métodos vía seca.

El *hemihidrato β* es preparado a partir del dihidrato, calentándolo en aire seco o al vacío, entre 45 °C y 200 °C (Singh, Middendorf, 2007), con una diferencia entre la presión de vapor del agua y la del medio ambiente (presión atmosférica) relativamente grande. En la práctica al calentar el yeso molido entre las temperaturas de 120 °C y 150 °C, a presión atmosférica, se obtiene en su mayoría HH β .

El llamado “Yeso París”, es un yeso obtenido por la cocción en hornos rotatorios o calderas, constituido esencialmente de HH β , acompañado de pequeños porcentajes de yeso dihidratado (Turco, 1996).

En el caso del *hemihidrato α* , este es preparado a partir del dihidrato en presencia de soluciones salinas o ácidas, formando una dispersión, la cual se calienta hasta una temperatura máxima de 150 °C en presencia o ausencia de vapor de agua a alta presión (Singh, Middendorf, 2007). En cualquier caso, con el fin de que la reacción se lleve a cabo con una velocidad adecuada, ésta se debe realizar en condiciones de desequilibrio, por lo cual la diferencia entre la presión de vapor del dihidrato y del agua son sensibles.

En la práctica se debe operar en el autoclave a temperaturas del orden de 125 °C a 150 °C, ya que estas temperaturas son las más adecuadas para controlar la diferencia de la presión de vapor para el crecimiento de los cristales del HH α . El tratamiento en autoclave puede ser efectuado en presencia de una fase líquida o gaseosa (constituida solamente por vapor de agua saturado): en el primer caso la adición de pequeñas cantidades de sales de ácidos orgánicos (ácido succínico, maléico, cítrico) ó de sales inorgánicas, actúan sobre la estructura cristalina del hemihidrato favoreciendo la formación de cristales prismáticos bien definidos (Turco, 1996).

En función de las consideraciones anteriores, el $\text{HH}\alpha$ puede ser obtenido a presión atmosférica y a temperaturas inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando una solución salina o un ácido concentrado (químicamente inerte a la transformación del sulfato) capaz de reducir la presión de vapor de la fase acuosa a valores inferiores a la del agua sola (Turco, 1996).

III.2.1.- Hidratación del Hemihidrato.

Partiendo del sulfato de calcio hemihidratado se puede obtener sulfato de calcio dihidratado, mediante la siguiente reacción exotérmica:



Donde Q es la cantidad de calor que se desprende y depende de numerosos factores. La rapidez de la evolución del calor y el calor total desprendido durante la hidratación de las dos fases de hemihidratos ocurren según se muestra en la Figura 4.

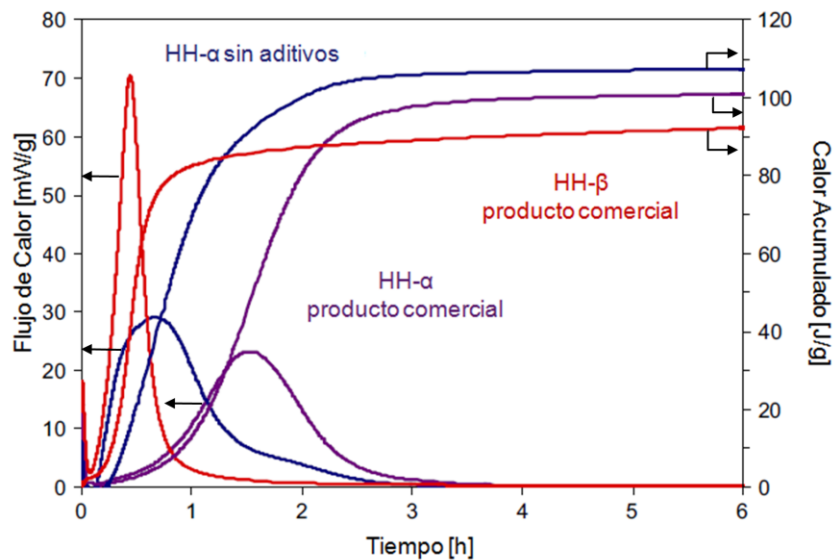


Figura 4.- Rapidez de evolución total del calor y calor total desprendido durante la hidratación de los diferentes hemihidratos a $25\text{ }^\circ\text{C}$. (Singh, Middendorf, 2007)

Según la Figura 4, para el caso del HH β , la rapidez con la cual evoluciona el calor (mW/g) es mayor que la rapidez de evolución de calor del HH α , caso contrario ocurre con el tiempo durante el cual evoluciona este calor, ya que se puede observar que el flujo de calor del HH β se desarrolla en un menor tiempo que el del HH α . Para ratificar sus resultados, los autores seleccionaron dos HH α de distinta procedencia, encontrando que difieren en el flujo de calor y el calor total desprendido. Esta disparidad le permitió considerar que no se pueden establecer de manera certera las diferencias entre las dos variedades del hemihidrato (α y β) al llevarse a cabo la reacción de hidratación, y que estas diferencias no solo son producto de la estabilidad termodinámica de las fases, también pueden deberse a cambios en la distribución del tamaño de la partícula, impurezas provenientes de las diferentes materias primas, aditivos, entre otras (Singh, Middendorf, 2007).

Según la reacción **R.1**, durante la hidratación, toma lugar la cristalización del CaSO₄·2H₂O. Lo que implica el fraguado del yeso y el desarrollo de resistencia. El fraguado involucra procesos físicos así como físico-mecánicos (Anderson, 1976), y es un proceso de tres etapas (Lewry, Williamson, 1994).

- (i) La *primera etapa* es el desarrollo de una matriz de agujas dihidratadas entrelazadas, la cual es el resultado de la reacción de hidratación.
- (ii) La *segunda etapa* es la liberación de la tensión interna causada por la presión producida por las agujas mientras estas se intersectan unas con otras. Esta etapa está acompañada de una disminución de resistencia. (Figura 5)
- (iii) La *tercera etapa* o *etapa final* involucra la remoción del agua en exceso que se requiere para que ocurra la reacción química, incrementando la resistencia a medida que esta se evapora (Figura 5), obteniendo así una estructura final con una alta cantidad de porosidad abierta. En esta etapa las sales en la solución acuosa se precipitan “cementando” la matriz.

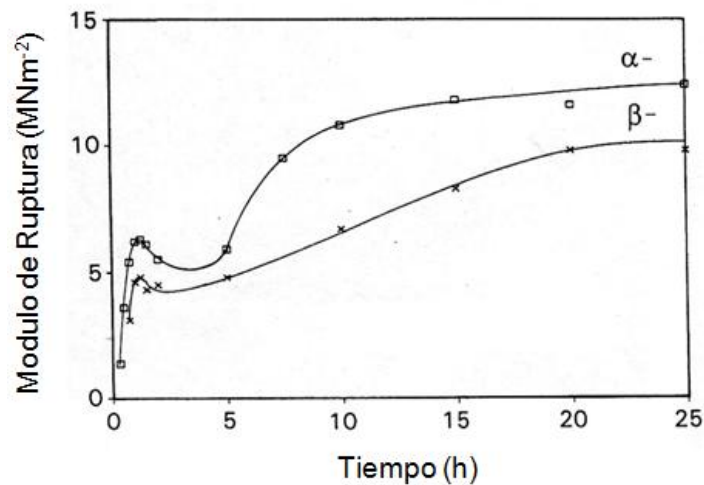


Figura 5.- Desarrollo de la resistencia a medida que el hemihidrato fragua. (Lewry, Williamson, 1994)

Por lo tanto, la pasta fraguada o endurecida no es un sólido compacto, es un material altamente poroso con una superficie interna relativamente grande, consistente de cristales enlazados entre sí, en forma de placas y agujas (Ridge, 1960). La microestructura de la pasta de yeso endurecida afecta la mayoría de las propiedades físicas e ingenieriles del material y en particular su rigidez (Mikhail, Malek, 1971).

III.2.2.- Propiedades de los Hemihidratos y sus Mezclas.

En vista de las consideraciones de Mikhail y Malek (1971), entre otros autores, la sensibilidad de las pastas de yeso a factores externos es bastante alta, por lo que se hace necesario controlar las propiedades físicas del hemihidrato para lograr la obtención del producto requerido.

III.2.2.1.- Velocidad de Fraguado.

Por ser aglutinantes hidráulicos, la velocidad de fraguado es una de las características más importantes de estos materiales, ya que determina las condiciones a las cuales

debe adaptarse el operador para manipular la mezcla yeso/agua de forma adecuada (Peyton, 1964), ya que ésta se ve influenciada por:

- a. La composición química del yeso.
- b. Tiempo de mezcla.
- c. Relación yeso/agua.
- d. Temperatura de preparación.
- e. Espatulado de mezcla.
- f. Finura del yeso.
- g. Presencia de aditivos.

Los fabricantes ajustan la velocidad de fraguado del hemihidrato en crudo, agregando aditivos químicos, buscando así preparar una mezcla equilibrada.

III.2.2.2.- Tiempo de Fraguado.

Como se muestra en la reacción de hidratación (R.1), al mezclar sulfato de calcio hemihidratado con agua, comienza la reacción química y eventualmente todo el hemihidrato se convierte en $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El tiempo necesario para que se complete la reacción, es decir, el tiempo transcurrido en el cual el material está completamente fraguado y puede separarse del molde sin distorsión o fractura se denomina *tiempo de fraguado final*. El tiempo de fraguado es una propiedad muy importante, ya que éste permite conocer que tan rápido hay que trabajar antes que se complete el fraguado de la pieza.

Los cristales de sulfato de calcio dihidratado se forman progresivamente, por lo tanto existe un período de tiempo en el que la mezcla es semifluida y puede ser vaciada o manipulada en un molde. Al producirse una cantidad considerable de cristales la masa se vuelve más viscosa y ya no es posible hacerla fluir, la operación requiere por consiguiente un conocimiento del tiempo durante el cual se puede mezclar y vaciar la

mezcla, este tiempo se denomina *tiempo de trabajo* o *tiempo inicial de fraguado* (Peyton, 1964).

El *tiempo inicial de fraguado* se mide mediante ensayos de penetración, pérdida de brillo en la superficie, por medio del aumento de temperatura de la masa, etc. Sin embargo los ensayos de penetración son los más usados, siendo las agujas de Gillmore y la de Vicat las más empleadas para hallar ambos tiempos (Peyton, 1964).

El tiempo de fraguado de los yesos puede ser modificado con relativa facilidad. Por ejemplo, el yeso puede absorber agua tomándola de la humedad atmosférica y transformarse en dihidrato, lo que altera el tiempo de fraguado y otras propiedades. Una forma indirecta de modificar dicho tiempo es agregando agentes químicos, los cuales modificarán la velocidad de la reacción química haciendo que se demore desde unos pocos minutos hasta unas pocas horas (Peyton, 1964).

III.2.2.3.- Temperatura de Fraguado.

Como se describe en la Sección III.2.1., la reacción de hidratación es exotérmica, es decir, libera calor a medida que procede la reacción. El cambio de temperatura que se desarrolla desde el comienzo de la mezcla hasta que cesa la reacción se conoce como temperatura de fraguado (Peyton, 1964).

La temperatura de fraguado está compuesta por mínimos y máximos, los cuales se desarrollan a medida que se lleva a cabo la reacción; esta temperatura viene acompañada de cambios físicos en la mezcla en el orden mostrado a continuación (O'Brien, 2002):

- 1.-** La temperatura inicial registrada será la temperatura del agua de mezclado, para esta temperatura la mezcla es un líquido viscoso que presenta pseudoplasticidad si la mezcla es espesa y una superficie glaseada debido a que hay una fase acuosa continúa presente.

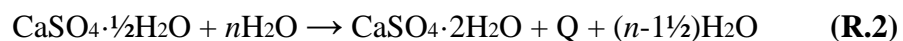
2.- Se registra un aumento progresivo de la temperatura hasta llegar a la máxima temperatura de fraguado, la cual viene acompañada por la interacción de los agrupamientos crecientes de cristales hemihidrato, dando como resultado una mezcla plástica, eliminando la superficie glaseada ya que la fase acuosa es atraída hacia los poros formados cuando los cristales en crecimiento se repelen entre sí.

3.- Ocurre una disminución de la temperatura de fraguado hasta llegar a una temperatura cercana o igual a la temperatura ambiente, en esta etapa se tiene un crecimiento total de los cristales de hemihidrato, lo cual convierte a la masa en un sólido rígido.

III.2.2.4.- Relación Agua/Yeso (a/y) o Poder Hidráulico.

Según la teoría (Peyton, 1964), al llevarse a cabo la reacción de hidratación (**R.1**) solo dos moles de agua se retienen químicamente como agua de cristalización. Sin embargo, la cantidad de agua utilizada siempre es superior a la estequiométrica, lo que permite obtener una masa fluida o una masa más trabajable y disponer del agua necesaria para que se produzca la disolución, cualquier cantidad de agua que supere al agua requerida se denomina “excedente de agua” o “agua en exceso”; esta se distribuye de manera uniforme en la mezcla pero no tiene ningún tipo de unión química.

Por consiguiente la **R.1**, se convierte en:



El agua en exceso puede variar según los requerimientos de la aplicación que se le vaya a dar a la mezcla (Peyton, 1964). Si la relación a/y aumenta se obtendrá un material fraguado más débil y de calidad inferior. Por otro lado, cuando el polvo del yeso se mezcla con una cantidad menor de agua (relación a/y menor), la mezcla es más espesa, más difícil de utilizar y atrapa burbujas de aire con facilidad durante el

mezclado y cuando es vaciada dentro de un molde, pero el yeso fraguado es más resistente.

Para obtener una consistencia adecuada se necesita una cantidad específica de yeso y agua según el tipo de yeso que se esté usando. De esta manera el excedente de agua contribuye al volumen pero no a la resistencia del material, como se observa en la Tabla N° 4 para yesos comerciales preparados de manera similar (Peyton, 1964).

Tabla N° 4.- Efecto de la relación a/y sobre la resistencia a la compresión.

Tipo de Yeso	Relación a/y	Resistencia a la compresión en Seco (MPa)
París	0,45	12,3
	0,55	8,8
Piedra	0,27	30,9
	0,50	10,8
Piedra Mejorado	0,24	37,7
	0,50	10,8

Fuente: Peyton, 1964.

Por esto, es necesario controlar cuidadosamente la cantidad de agua que se utiliza en la mezcla para garantizar que la masa final tenga las cualidades que se requieren después del fraguado (Peyton, 1964).

III.2.2.5.- Resistencia a la Compresión.

Una vez fraguados, los yesos tienen valores relativamente altos de resistencia a la compresión. Como se dijo anteriormente los valores de resistencia están inversamente relacionados con la relación a/y de la mezcla, es decir, cuando más agua se utilice para la mezcla, menor es la resistencia de compresión.

Esta resistencia, también dependerá de: (Ridge, 1960)(Mikhail, Malek, 1971)

- (i) El tamaño y forma de los cristales que lo componen.

- (ii) La fuerza de los enlaces entre cristales.
- (iii) Las impurezas, las cuales pueden formar parte de los cristales, endureciéndolos o predisponiéndolos a fracturarse, y
- (iv) La cantidad de espacios vacíos en la masa fraguada, la cual estará determinada por el exceso de agua utilizado para mezclar.

III.2.2.6.- Expansión de Fraguado.

Cuando el yeso fragua se produce una expansión, la cual normalmente se mide y se expresa como una expansión lineal. De acuerdo con la Teoría cristalina de Le Chatelier y Van't Hoff, la expansión se debe a la acción de empuje que se produce entre los cristales de dihidrato, durante su crecimiento a partir de la solución sobresaturada. Por otro lado, de acuerdo con la Teoría Coloidal, la expansión se explica por medio del hinchamiento del gel como consecuencia de la inhibición con parte del agua utilizada en la mezcla (Peyton, 1964). Adicional a estas consideraciones se debe señalar que el aumento de la relación a/y disminuye la expansión.

La expansión del fraguado puede ser controlada modificando las condiciones bajo las cuales se manipula el material como también mediante el agregado de aditivos químicos. Estos aditivos no solo modifican la expansión de fraguado sino que también pueden modificar otras propiedades del material. Por ejemplo, al agregar cloruro de sodio (ClNa) en bajas concentraciones aumenta la expansión del fraguado y al mismo tiempo reduce el tiempo de fraguado. Si durante el proceso de fraguado se sumergen los yesos en agua, se aumenta la expansión del fraguado (Peyton, 1964).

III.2.2.7.- Porosidad de los Cuerpos Obtenidos.

El yeso fraguado consta de un agregado enmarañado de cristales en forma de agujas, que incluyen porosidades microscópicas. Ésta porosidad es de dos tipos (O'Brien, 2002).

- a) Causada por el excedente de agua en la masa fraguada. Estas cavidades son aproximadamente esféricas y se producen entre grupos de cristales de yeso (Figura 6a)
- b) Causada por el espacio creado debido al rechazo de los cristales de yeso en crecimiento. Estas cavidades son más pequeñas que las del primer tipo y son de forma irregular y aparecen entre los grupos de cristales de yeso (Figura 6b)



(a)



(b)

Figura 6.- Tipos de porosidad presentes en los yesos fraguados: a) cavidad causada por la presencia de agua sin reaccionar en la masa fraguada b) microporosidad causada por el crecimiento de los cristales individuales. (Morín, 2004)

III.3.- ADITIVOS.

El yeso hemihidratado tiene una fácil adaptabilidad y compatibilidad con varios aditivos, estas características han sido aprovechadas ventajosamente por la industria química, que los ha considerado e implementado en las últimas décadas, logrando modificar las propiedades del hemihidrato de acuerdo a los requerimientos del mercado, generándose así nuevos productos capaces de satisfacer las crecientes exigencias de aplicación (nuevas construcciones, restauración de viejos edificios, preservación de monumentos históricos, etc).

Los aditivos son sustancias químicas que poseen diferentes funciones, las cuales dependerán de la etapa del proceso en la cual sean añadidos, si se adicionan en la etapa de producción del hemihidrato, los aditivos (Tabla N° 5) pueden tener efecto tanto en la morfología y el crecimiento de los cristales como en las propiedades del yeso (reología de la mezcla, densidad, dureza entre otras).

Tabla N° 5.- Aditivos de uso común utilizados en la producción del hemihidrato α .

ADITIVOS	CONCENTRACIÓN (% p/p)
<p style="text-align: center;">Ácido</p>	<p>Fórmico Acético Ascórbico Benzoico Málico Cítrico Glucónico Oxálico Succínico Palmítico</p>
<p style="text-align: center;">Sales y Esteres de</p>	<p>Calcio Sodio Magnesio Zinc</p>

Desde 0,001% hasta 1%,
específicamente desde 0,01% hasta
0,5%, usualmente se utilizan en un
0,2%, basado en el peso total de la
mezcla a trabajar.

Fuente: Klus, 2009.

Si se adicionan al polvo de hemihidrato o a las mezclas agua/yeso (Tabla N° 6), influyen sobre la temperatura, tiempo y velocidad de fraguado, expansión y resistencia mecánica de las mismas; es por ello que éstas sustancias son agregadas, dependiendo del tipo de aditivo, en cantidades estrictamente dosificadas, ya que en muchos casos la concentración del aditivo tiene efectos positivos o negativos sobre una determinada propiedad (Juliá, 1989).

Tabla N° 6.- Aditivos de uso común que varían las propiedades del yeso.

PROPIEDAD	ADITIVOS	INCREMENTA	DISMINUYE
VELOCIDAD DE FRAGUADO	Sulfato de Potasio		0,2 a 0,3% p/p
	Silicato de Sodio	>10% p/p	
	Bisulfato de Sodio		0,25% p/p
	Bórax		0,3 a 5% p/p
RESISTENCIA MECÁNICA	Sulfato de Amonio	0,5 a 2,5% p/p	
	Sulfato de Zinc		0,1% a 1%
	Leche	0,1 a 0,2% p/p	
	Alumbre de Potasio	0,75% p/p	
EXPANSIÓN Y TIEMPO DE FRAGUADO	Ácido Cítrico	0,1 a 0,2% p/p	
	Ácido Maléico	0,1 a 0,2% p/p	
	Ácido Succínico	0,1 a 0,2% p/p	
	Ácido Tartárico	0,1 a 0,2% p/p	
	Terra Alba		0,5 a 1 % p/p
	Cloruro de Sodio		<2% p/p
SOLUBILIDAD	Glicerina		1 a 2% p/p

Fuente: Turco, 1996.

La naturaleza de los aditivos orgánicos e inorgánicos juega un papel importante en los procesos de cristalización. Estos aditivos alteran las propiedades de la superficie de los cristales, conduciendo a cambios en la nucleación y crecimiento, y por lo tanto a cambios en la forma de los cristales, así como también en su comportamiento como aglomerantes o dispersantes, por ejemplo, los aditivos poliméricos son usados como retardantes o acelerantes para controlar la hidratación y por lo tanto el fraguado, en las industrias de yeso y concreto (Ridge y Surkevicius, 1962). Específicamente en la industria del yeso, junto con otros aditivos acelerantes o retardantes, también se tienen aditivos espesantes, plastificantes o agentes defloculantes. Estos últimos sirven para estabilizar dispersiones, los espesantes aumentan la consistencia de la mezcla, los fluidificantes reducen el agua de amasado y dan plasticidad a la mezcla, mientras que los aceleradores y retardadores modifican las propiedades mecánicas del yeso (Singh, Middendorf, 2007). Como se aprecia, los aditivos tienen una diversidad de funciones.

Si bien es cierto que se conoce el efecto acelerante o retardante de un conjunto apreciable de sustancias, es válido acotar que no existen formulaciones genéricas, ya que el tipo y concentración de cada uno de estos aditivos depende de las características del yeso que se desea modificar, el cual a su vez depende de la materia prima y el proceso bajo el cual se elabore. Por ello, en este trabajo sólo se aborda el efecto acelerante o retardante de ciertos aditivos sobre un yeso producido con materia prima nacional.

En este sentido, se debe tener en cuenta que las sales de sodio, hierro y magnesio, entre otras, tienden a causar eflorescencias en el yeso fraguado, debido sin duda a la formación de los sulfatos correspondientes, cuando se emplean cantidades pequeñas de estas sales el efecto es despreciable, pero si son elevadas pueden suponer un inconveniente. Por otra parte, los ácidos y las sales ácidas provocan expansión y la formación de grandes poros en la masa de yeso (Arredondo, 1966). Por lo tanto, la modificación de las propiedades de un yeso implica cierta complejidad ya que involucra un conjunto de parámetros interrelacionados, los cuales requieren de un control preciso para garantizar un proceso controlado y en consecuencia un material con propiedades reproducibles.

III.3.1.- Acelerantes.

Los *acelerantes o aceleradores*, son un conjunto de sustancias químicas capaces de modificar las propiedades de las mezclas agua/yeso o bien las del cuerpo fraguado. Dependiendo de la concentración en que sean utilizados, estas sustancias pueden incrementar o reducir la solubilidad, resistencia mecánica, temperatura y tiempo de fraguado, entre otras.

En general, se ha observado que ácidos inorgánicos fuertes, sales de ácidos fuertes y bases fuertes o débiles actúan como *aceleradores* (Singh, Middendorf, 2007), también se conoce la acción acelerante de fraguado de todos los sulfatos, con excepción del sulfato de hierro, ácidos sulfúricos, clorhídricos y nítricos, nitratos,

cloruros, bromuros e ioduros alcalinos y de amonio, sulfato cálcico dihidratado, cloruro de aluminio, bicromato potásico, silicato sódico, tartratos y oxalatos en concentraciones elevadas y jabón (Arredondo, 1966).

III.3.1.1.- Efecto de los Aceleradores.

La acción acelerante de estos aditivos ha sido señalada como un efecto general de la fuerza iónica, debido a la presencia de iones no complejos. Además de esto, se producen interacciones específicas ya que ha sido comprobado que algunas sales tienen mayor acción acelerante que otras. Se cree que los aceleradores promueven la hidratación del hemihidrato a dihidrato mediante los siguientes mecanismos:

- (i) Siembra: permite incrementar la nucleación sembrando núcleos formados de dihidrato.
- (ii) Aumento de Velocidad de Disolución: permite modificar la rapidez con la cual los iones de sulfato y calcio son transportados e incorporados a la celda unitaria de la fase creciente del dihidrato.

Lewry y Williamson (1994), estudiaron el efecto de numerosos aceleradores durante la hidratación del hemihidrato. Verificaron que cuando se agrega dihidrato (partículas pequeñas) al hemihidrato que está reaccionando, acelera el fraguado promoviendo sitios de nucleación mejorados. La rugosidad de la superficie, es decir, las imperfecciones cristalinas de los cristales dihidratados, también aceleraran la hidratación.

En presencia de un dihidrato como acelerador, la morfología del cristal cambia. Las agujas enlazadas entre sí en el HH α fraguado o solidificado, se vuelven más cortas o más delgadas. Este cambio en la morfología provoca una reducción de los enlaces intercristalinos produciendo una disminución en la resistencia (Lewry, Williamson, 1994).

Ridge y Surkevicius (1962), estudiaron los efectos acelerantes de varios aniones y cationes en la hidratación del hemihidrato, encontrando que el sulfato de potasio (K_2SO_4), es el acelerador más efectivo. Se cree que el K_2SO_4 acelera la hidratación incrementando la tasa de disolución del hemihidrato (Singh, Middendorf, 2007), resultando agujas de dihidratos más largas, y unos enlaces intercrystalinos menores. En consecuencia la pasta fraguada tendrá una resistencia mecánica menor, tal como lo consideraron Lewry y Williamson (1994).

Por su parte, Morín en el 2004 estudió el efecto del Genapol PF, el sulfato de potasio y el sulfato de zinc, obteniendo que todos actúan como acelerantes del fraguado siendo el Genapol PF y el sulfato de potasio los más efectivos sobre el yeso Paria Tipo VII.

El uso de un sistema nucleación/aceleración, utilizando $KHSO_4$ y $Ca(OH)_2$, para precipitar el núcleo del dihidrato micro-cristalino en presencia de K_2SO_4 , da como resultado un fraguado más rápido y una disminución pequeña en la resistencia (Lewry y Williamson, 1994).

Como se puede observar en los párrafos anteriores la adición de *acelerantes* debe ser estrictamente evaluada, ya que tiene efectos delicados sobre el yeso con el cual se esté trabajando.

III.3.2.- Retardantes.

Los *retardantes* o *retardadores*, son un conjunto de sustancias químicas capaces de aumentar el tiempo de fraguado del yeso, incidiendo sobre las propiedades del cuerpo fraguado. Al igual que en el caso de los acelerantes, según la concentración en que sean utilizados, pueden tener efectos positivos o negativos sobre la solubilidad, resistencia mecánica y la temperatura de fraguado, entre otras.

Los *retardantes* se utilizan para controlar el crecimiento de los cristales durante la hidratación del hemihidrato, el tiempo de trabajabilidad, entre otras. Se ha observado

que los ácidos orgánicos y sales débiles con bases fuertes (Ridge y Surkevicius, 1962), como las sales del ácido fosfórico o bórico y los productos de descomposición e hidrólisis de los biopolímeros, como las proteínas (coloides orgánicos), actúan como retardantes (Singh, Middendorf, 2007).

Según la propiedad que se quiera modificar, los *retardantes* se pueden clasificar en varios grupos: (Arredondo, 1966)

- Primer grupo. *Sustancias que disminuyen la solubilidad del yeso*: glicerina, alcohol, acetona, éter, azúcar, ácido acético, bórico, cítrico, fosfórico y láctico y sus sales; sosa.
- Segundo grupo. *Compuestos orgánicos de elevado peso molecular que actúan como coloides protectores*: queratina, caseína, cola, pepsina, peptonas, albumina, goma arábiga, gelatina, proteínas hidrolizadas, melazas, productos de descomposición de la albumina, productos de transformación de los aminoácidos con formaldehído.
- Tercer grupo. *Sustancias que influyen sobre la estructura cristalográfica del yeso*: acetato cálcico, quizás también carbonato cálcico o carbonato magnésico.

III.3.2.1.- Efecto de los Retardadores.

En general, los ácidos orgánicos son los que tienen mayor efecto retardante, en el caso de los ácidos carboxílicos, su efecto retardante ha sido estudiado mediante la medición de los cambios de temperatura, los cambios en la rapidez de evolución del calor o en la conducción eléctrica durante la hidratación del hemihidrato (Singh, Middendorf, 2007).

El aumento de la temperatura durante la hidratación del HH α en presencia de 0,05% en peso de distintos ácidos carboxílicos se muestra en la Figura 7, donde se puede observar claramente que cuando se añade el agua al HH α , la hidratación empieza con

un aumento en la temperatura. En el caso de la muestra de referencia (Ref.) el aumento de la temperatura comienza luego de 5 min de haber añadido el agua y alcanza rápidamente el valor máximo y varía según el tipo de ácido adicionado. Singh y Middendorf (2007) reportaron el efecto de estos ácidos según la secuencia retardante, la cual está dada por:

Ácido Cítrico(CA) > Ácido Maléico(MA) > Ácido Succínico(SA) > Ácido Tartárico(TA)

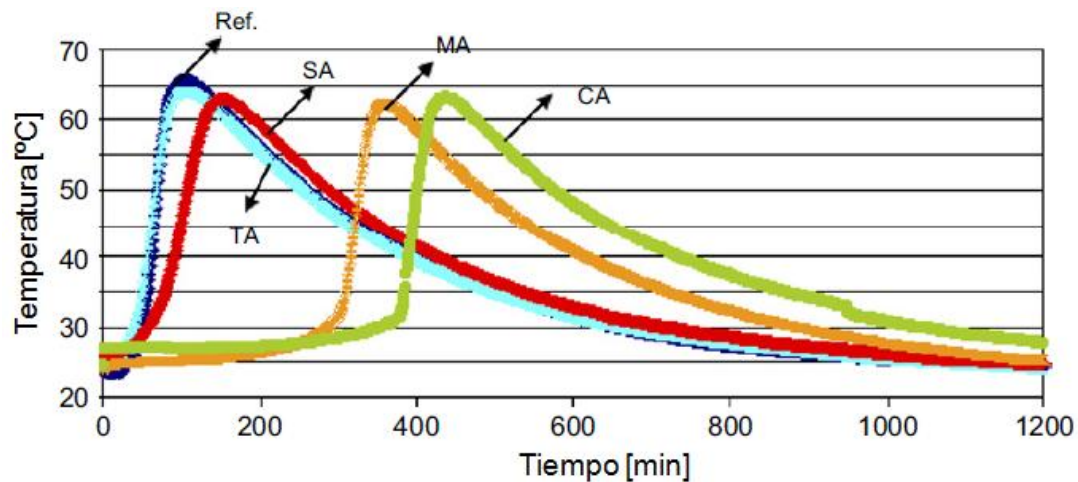


Figura 7.- Variación de la temperatura con el tiempo durante la hidratación del hemihidrato α en presencia de 0,05% en peso de ácidos carboxílicos, relación a/y = 0,35. (Singh, Middendorf, 2007).

Este aumento de temperatura se debe al calor liberado durante la cristalización del sulfato de calcio dihidratado. Como hay un aumento rápido de temperatura, la cristalización del sulfato de calcio dihidratado comienza inmediatamente.

En presencia de 0,05% en peso de ácidos carboxílicos (TA, SA, MA, CA) las curvas son similares pero con diferentes períodos de inducción y tiempos para lograr el máximo valor de temperatura. Mientras mayor sea el período de inducción y el tiempo para lograr el máximo valor de temperatura, mayor es el poder retardante del ácido. El retraso también se incrementará al aumentar de la concentración del ácido (Figura 8).

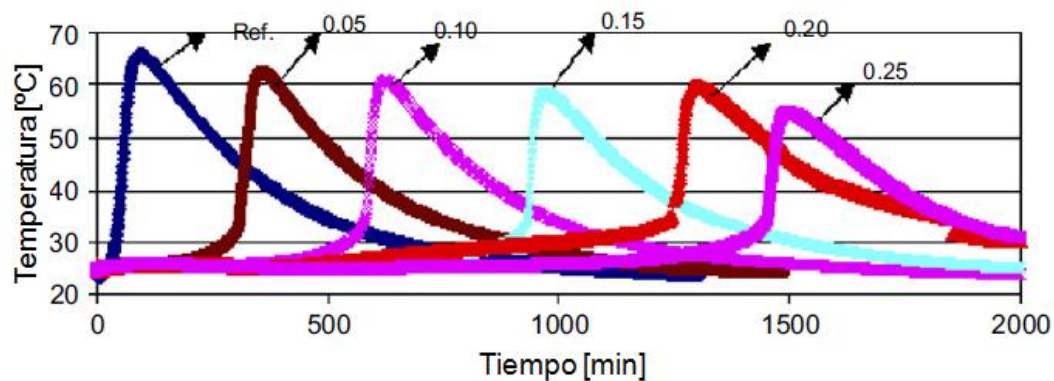


Figura 8.- Variación de la temperatura con el tiempo durante la hidratación del hemihidrato α en presencia de diferentes concentraciones (% en peso) de Ácido Maléico, relación $a/y=0,35$. (Singh, Middendorf, 2007).

Cuando se añade el $HH\alpha$ al agua, los iones de calcio y sulfato entran en la solución convirtiéndola en una solución saturada o sobresaturada con respecto al dihidrato. Luego que este núcleo de dihidrato de tamaño crítico se forma (período de inducción), se inicia la cristalización y el endurecimiento del hemihidrato. Sin embargo, en presencia de ácidos carboxílicos, la cristalización del dihidrato y el proceso de endurecimiento se ven retardados. Esto sugiere que en presencia de ácidos carboxílicos la cinética del crecimiento normal cambia. El grado del cambio dependerá del alcance de la absorción y de su velocidad. Sin embargo, estos dos procesos dependerán del método de preparación del hemihidrato, su área superficial, su topografía, la afinidad de las moléculas de ácidos carboxílicos hacia la superficie de los cristales de dihidrato, configuración molecular y concentración de los ácidos, etc.(Singh, Middendorf, 2007).

Como se puede observar, al igual que en el caso de los acelerantes, la adición de *retardantes* debe ser estrictamente evaluada, ya que tiene efectos sensibles que dependen de la concentración con la que se esté trabajando. Según lo expuesto, para aditivar cualquier yeso es necesario conocer todas las propiedades del mismo, ya que esto permite establecer la influencia acelerante o retardante de los aditivos seleccionados según su concentración, logrando modificar el yeso para obtener el producto deseado.

CAPÍTULO IV

MARCO METODOLÓGICO

El desarrollo experimental de este Trabajo Especial de Grado se llevó a cabo siguiendo la metodología presentada en la Figura 9.

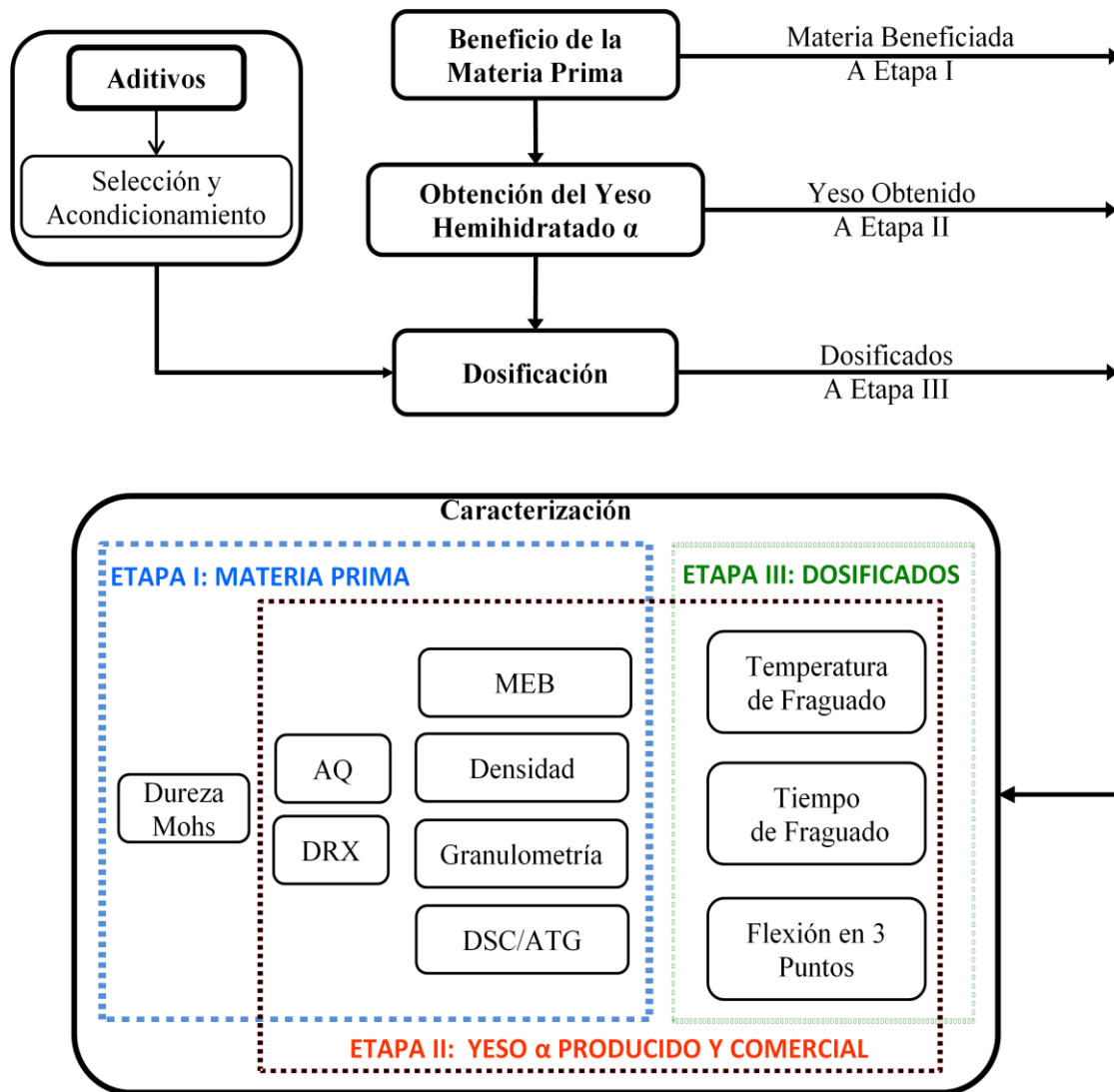


Figura 9.- Diagrama de flujo correspondiente a la metodología general.

IV.1.- BENEFICIO DE LA MATERIA PRIMA.

Para alcanzar los objetivos planteados en este trabajo se requiere de yeso α primario o no aditivado, del cual no se dispone, por lo tanto se planificó obtenerlo a partir de materia prima nacional proveniente de El Morrito, Estado Guárico, que por su cercanía, accesibilidad y características mineralógicas y químicas es una de las reservas más interesantes del país según trabajos previos de investigación. (Hung, 2008). Para este proyecto se disponía de 24 Kg de dicha materia prima.

En principio, para obtener el yeso $\text{HH}\alpha$ la materia prima debe ser beneficiada, el proceso comienza con el lavado manual de las rocas con agua, removiendo así la mayor cantidad posible de impurezas de la superficie. Culminado el proceso de lavado se coloca el material en una estufa a 45 °C por 24 horas para ser secado.

Transcurridas las 24 horas las rocas son trituradas en un triturador de mandíbula marca KHD Humbolt Wedag AG, modelo N°9-8516-8-1400, obteniéndose trozos de aproximadamente 2 cm. de diámetro. Seguidamente, estos trozos son molidos por 240 minutos en un molino de bolas tipo jarra de 12 litros de capacidad, con cuerpos moledores de alúmina de diferentes tamaños. La carga de género fue de 0,5 Kg., y una distribución de los cuerpos moledores de 43,3% grandes ($\sim 1\frac{3}{8}$ "); 33,3% medianos ($\sim \frac{7}{8}$ ") y 23,3% pequeños ($\sim \frac{1}{2}$ ").

Una vez transcurrido el tiempo de molienda se clasifica el material, utilizando para ello tamices de mallas n° 5, 6, 70, 140 y 170. (ASTM, E11)(COVENIN 254).

IV.1.1.- Caracterización de la Materia Prima: Etapa I.

En todo proceso que implique la transformación de un material o sustancia, se tiene por norma la caracterización de cada lote de materia prima, lo que en principio garantiza un producto final con las características requeridas. La caracterización de un material implica la aplicación de ciertas técnicas y ensayos que permiten identificar y evaluar las características de dicho material, en este caso las

correspondientes a la materia prima a emplear. Cada técnica se fundamenta en un principio específico, y para caracterizar la materia prima se emplearon las siguientes:

- (i) ***Difracción de Rayos X (DRx)***: se basa en la interacción de un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia sólida. Cada red cristalina produce un espectro característico que está asociado a una distancia interplanar y ésta, a su vez, se haya relacionada con los parámetros de red, mediante el cual se puede realizar la identificación de las diferentes fases cristalinas presentes en el material. El ensayo de DRx se realizó con un Difractometro, marca Philips, modelo PW-1840 (USA), para lo cual es necesario triturar a mano el yeso obtenido y la materia prima, hasta lograr un polvo impalpable.
- (ii) ***Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)***: esta técnica de caracterización se fundamenta en las interacciones que experimenta el material con un haz de electrones que es acelerado hacia su superficie. Para los ensayos se dispone de un Microscopio Electrónico de Barrido, marca Philips, modelo XL 30 (USA), para ello fue necesario fijar en portamuestras de aluminio y recubrir con níquel mediante la técnica de sputtering, y se tomaron fotomicrografías a distintos aumentos (200X, 300X, 1000X, 2000X, 3000X y 5000X).
- (iii) ***Análisis Térmico Gravimétrico (ATG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)***: estos ensayos se realizaron simultáneamente, sin embargo, se basan en principios distintos. El ATG es una técnica que se basa en la determinación de las pérdidas de peso de las muestras en función de la temperatura bajo un programa de calentamiento predefinido, mientras que el DSC se basa en la medición de eventos térmicos producto de reacciones químicas, transformaciones u otras que pueden ocurrir a temperaturas determinadas a medida que esta varía según un programa térmico previamente definido. Ambos ensayos permiten la identificación y caracterización de la muestra respecto a su comportamiento térmico y composición. Este ensayo se realizó utilizando un analizador

simultáneo de ATG/DSC, marca TA Instruments, modelo STD Q600 (USA), a una velocidad de 10 °C/min.

- (iv) **Ensayos de Densidad:** se basa en la identificación y clasificación de los materiales mediante el conocimiento de la cantidad de masa contenida en un determinado volumen de material. Permite conocer la relación masa/volumen de un cuerpo. Este ensayo se realizó por picnometría, usando etanol como fase líquida, y realizando la medida 3 veces para cada muestra de material.
- (v) **Granulometría:** se fundamenta en la distribución de los tamaños de las partículas de un agregado; mediante este ensayo se determina en forma cuantitativa la repartición de las partículas o familias granulométricas que conforman el material, y se clasifica de acuerdo a su tamaño. El estudio granulométrico de las partículas de diámetro mayor a 75 μm se llevo a cabo mediante el uso tamices con mallas de distintas aberturas de diámetro 4mm, 850 μm , 212 μm , 150 μm , 106 μm , 90 μm y 75 μm ; el material con diámetro inferior a 75 μm se analizó mediante el ensayo de granulometría láser utilizando un equipo marca Malvern, modelo MasterSizer 2000 (UK), y etanol de 96 % de pureza como medio.
- (vi) **Dureza:** se basa en la aplicación de la escala de Mohs, rayando la superficie de la roca de yeso natural con objetos de distintas durezas.
- (vii) **Análisis Químico:** se fundamenta en la aplicación de un conjunto de técnicas y procedimientos para identificar y cuantificar la composición química de una sustancia, permitiendo determinar la cantidad o concentración en la que se encuentra una sustancia específica en una muestra. Este ensayo se realizó mediante la valoración complexométrica.

IV.2.- OBTENCIÓN DEL YESO HEMIHIDRATADO α .

Una vez beneficiada la materia prima se procede a la obtención del hemihidrato α , el cual puede obtenerse por diferentes métodos, en este trabajo se utilizó el método de deshidratación en presencia de sales y ácidos orgánicos bajo presiones superiores a la presión atmosférica, las sustancias empleadas en este caso se muestran en la Tabla N° 7. El diagrama de flujo mostrado en la Figura 10 corresponde a un esquema general del método a utilizar, el cual consiste en introducir el gypsum con el agua y/o la solución salina o ácida (mezcla) en un autoclave, y calentar el conjunto según un tratamiento térmico preconcebido hasta alcanzar presiones del orden de 4 atmósferas, luego se procede a lavar y secar el yeso sin permitir que se enfríe, obteniendo así el HH α .

Tabla N° 7.- Aditivos utilizados para la obtención del yeso hemihidratado α .

ADITIVOS		Marca	Pureza (%)	Estado	Formula
Ácidos	Acético	Sigma-Aldrich	$\geq 99,7$	Líquido	$C_2H_4O_2$
	Cítrico	Sigma-Aldrich	≥ 95	Granular	$C_6H_8O_7$
	Oxálico	Sigma-Aldrich	≥ 99	Granular	$C_2H_2O_2$
Sales de	Calcio	Sigma-Aldrich	99-102	Polvo	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$



Figura 10.- Diagrama de flujo del proceso de obtención del yeso HH α .

Para obtener el yeso hemihidratado α requerido en esta investigación se ha considerado un tratamiento térmico de referencia denominado TTR, el cual fue sugerido en el año 2008 por Hung como un tratamiento térmico adecuado para la obtención del HH α en presencia de sales y condiciones ambientales, el mismo se describe en la Figura 11. Sobre este TTR se realizaron ciertas modificaciones, las cuales permiten evaluar el efecto de distintos tratamientos térmicos sobre las diferentes mezclas preparadas.

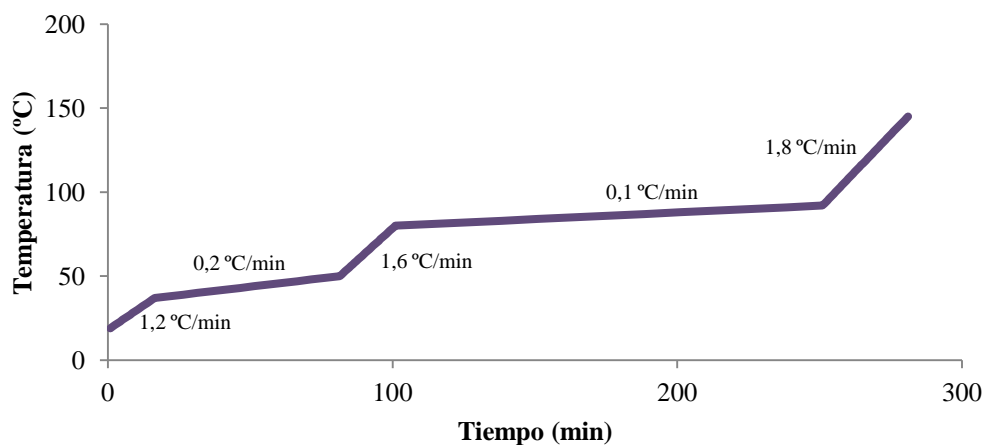


Figura 11.- Tratamiento Térmico Referencial (TTR).

En el montaje experimental mostrado en la Figura 12 se indican los equipos y accesorios requeridos, así como la forma en que son ensamblados, para evaluar los distintos procedimientos a los que fueron sometidas las diferentes mezclas consideradas para producir el yeso $\text{HH}\alpha$. Las mezclas se procesaron en un autoclave marca Parr, serie 1370-HC2-T316-042090-7973 (USA), según el tratamiento térmico TTR o una variante del mismo, estableciendo de esta forma las condiciones que permitan la obtención de un yeso $\text{HH}\alpha$ con características reproducibles. La disposición o arreglo de las mezclas dentro del autoclave así como la composición de las mismas se muestran en la Figura N° 13 y en la Tabla N° 8, respectivamente.

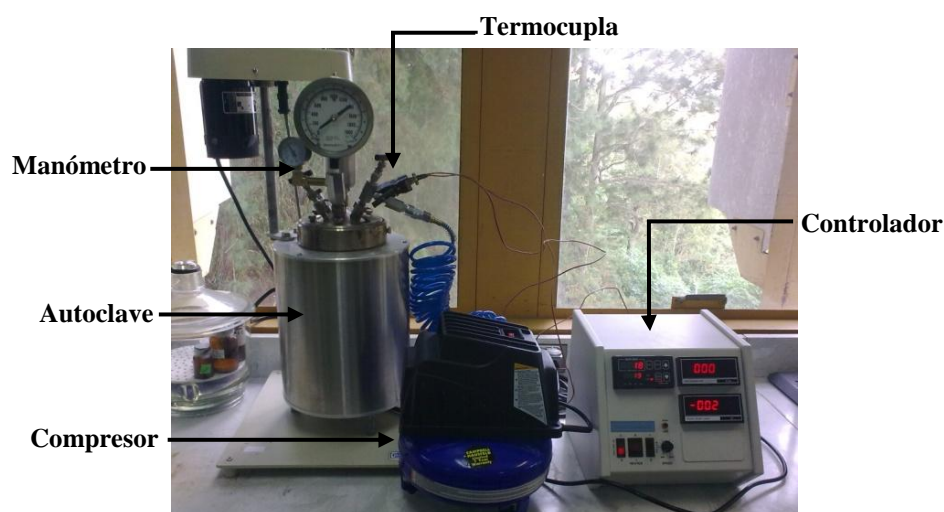


Figura 12.- Montaje experimental para producir el hemihidrato α en el autoclave.

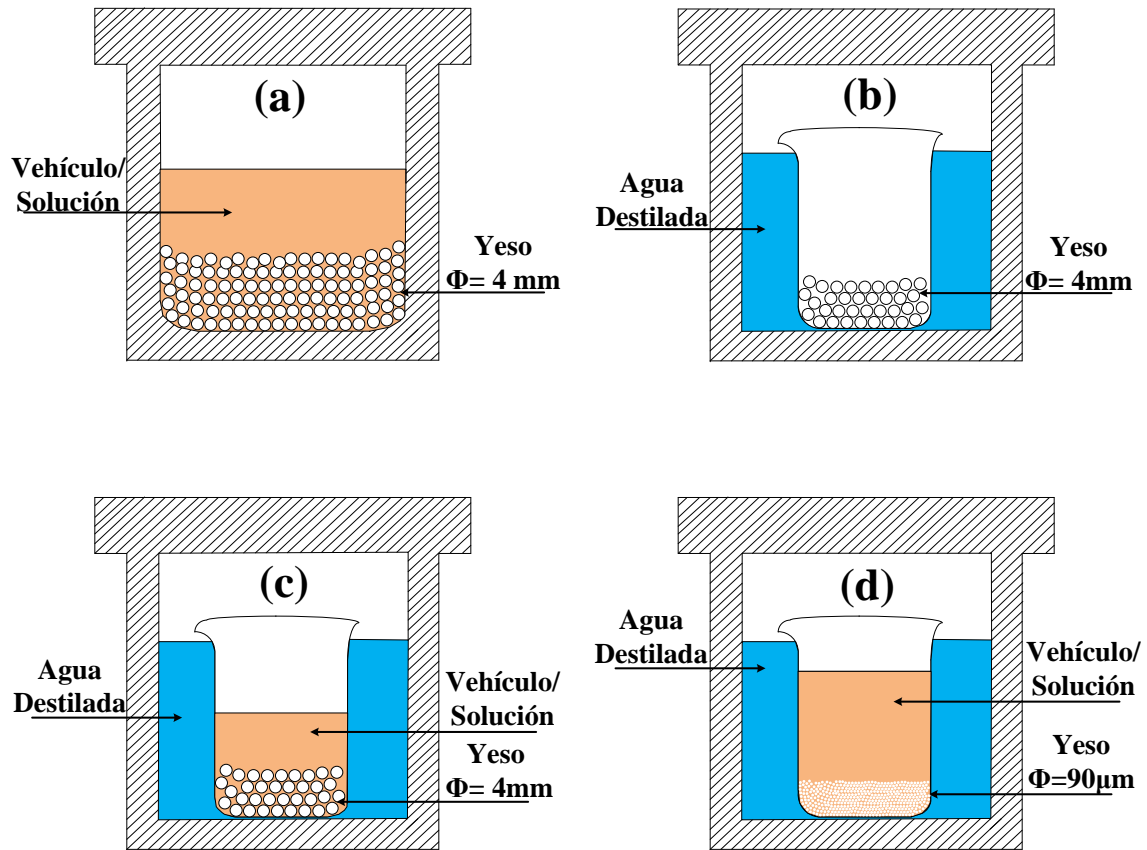


Figura 13.- Montaje experimental de las mezclas para producir el hemihidrato α :
(a) Vehículo junto al yeso ($\Phi=4\text{ mm}$) directamente en el recipiente (b) Yeso ($\Phi=4\text{ mm}$) en un vaso de precipitado sin medio acuoso, pero con agua destilada en el recipiente del autoclave (c) Vehículo y yeso ($\Phi=4\text{ mm}$) juntos en el vaso de precipitado y agua destilada en el recipiente del autoclave (d) Vehículo y yeso ($\Phi=90\mu\text{m}$) juntos en el vaso de precipitado y agua destilada en el recipiente del autoclave.

Tabla N° 8.- Mezclas y procedimientos utilizados para la obtención del hemihidrato α , según la granulometría.

Mezcla	Composición				Montaje Experimental de las mezclas ²	Revoluciones por Minuto (rpm)	Presión (atm)		Yeso Obtenido
	Diámetro	Yeso (g)	Vehículo	AD ¹ (ml)			Inicial	Final	
M1	4 mm	90	140 ml de AD ¹	--	(a)	--	1	4	HHα1
M2	4 mm	90	44 ml de AD	--	(a)	--	1	4	HHα2
M3	4 mm	90	--	200	(b)	--	1	4	HHα3
M4	4 mm	90	100 g de solución CaCl ₂ ·2H ₂ O al 30% p/p	--	(a)	--	1	4	HHα4
M5	4 mm	90	100 g de solución CaCl ₂ ·2H ₂ O al 30% p/p	200	(c)	--	1	4	HHα5
M6	4 mm	90	100 g de solución CaCl ₂ ·2H ₂ O al 30% p/p	200	(c)	--	1	4	HHα6
M7	90 μ m	120	120 g de solución CaCl ₂ ·2H ₂ O al 30% p/p	200	(d)	60	4	4	HHα7
M8	90 μ m	90	90g de AD y 0,5g de ácido oxálico	200	(d)	60	4	4	HHα8
M9	90 μ m	100	100g de AD y 0,6g de ácido cítrico	200	(d)	60	4	4	HHα9
M10	90 μ m	100	100g de AD y 0,6g de ácido acético	200	(d)	60	4	4	HHα10
M11	90 μ m	100	200g de AD y 0,9g de ácido acético	200	(d)	60	4	4	HHα11

¹ AD: Agua Destilada² Ver Figura 13

IV.2.1.- Caracterización del yeso HH α producido y comercial: Etapa II.

Para garantizar que la transformación del gypsum en yeso HH α ocurre totalmente y de forma efectiva, el producto obtenido debe ser caracterizado. Para ello, se aplican las mismas técnicas de caracterización utilizadas en la materia prima, exceptuando la prueba de dureza.

Con el objetivo de tener una referencia fiable, también se caracterizaron cuatro yesos comerciales o yesos de referencia bajo las mismas condiciones que el producto obtenido. Los yesos utilizados como referencia fueron yesos odontológicos comerciales: el yeso piedra amarillo tipo III (YPATIII), yeso piedra rosado tipo IV (YPRIV), yeso piedra blanco tipo IV (YPBTIV) y yeso para modelos (YM).

A partir de los hemihidratos obtenidos de las mezclas presentadas en la Tabla N° 8, se selecciona el yeso con características similares o más parecidas a los yesos de referencia, el cual será aditivado posteriormente. Esta selección se lleva a cabo en dos etapas, la primera etapa consiste en la evaluación de los cristales mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, la segunda etapa consiste en la evaluación de la transformación del gypsum mediante el ensayo de DRx y densidad, así como las posibilidades de fraguado.

Del Hemihidrato α seleccionado se producen 5 Kg (400 g de gypsum/carga), el cual se somete a un proceso de molienda a distintos tiempos, utilizando para ello un molino de bolas tipo jarra de 2 lt, con una carga de género de 400 g y cuerpos molidores de diferentes tamaños distribuidos en cantidades de 43,3% grandes ($\sim 1\frac{3}{8}$ "); 33,3% medianos ($\sim \frac{7}{8}$ ") y 23,3% pequeños ($\sim \frac{1}{2}$ ").

Adicionalmente, se deben evaluar las propiedades o comportamientos de las mezclas yeso/agua del producto comercial y del producto obtenido (HH α seleccionado), tales como:

- (i) **Tiempo de Fraguado:** este ensayo permite establecer el tiempo de fraguado final del material, el cual se determina utilizando el Aparato de Vicat (ASTM

C472)(COVENIN 493), para ello se pesan 90 g del material y 35 g del agua a utilizar, para una relación yeso/agua 72/28.

(ii) **Temperatura de Fraguado:** este parámetro permite determinar la variación de temperatura en función del tiempo mientras la mezcla y/a fragua. La determinación de la temperatura de fraguado se puede realizar utilizando un termómetro, o bien un cualquier otro registrador de temperatura, en este caso se utilizó un Thermocuple Datta Logger, marca Lascar, modelo EL-USB-TC. Para realizar el ensayo se pesan 18 g de yeso y 7 g de agua para una relación yeso/agua 72/28.

(iii) **Resistencia a la Flexión en Tres (3) Puntos:** mediante este ensayo se determina la resistencia mecánica del cuerpo fraguado y seco cuando es sometido a una carga. Se elaboran 5 probetas de cada muestra de 7,5 cm x 1,3 cm x 1,3 cm, con relaciones de yeso/agua 72/28. Todas las probetas fueron preparadas en condiciones ambientales y de agitación similares. Estas barras deben ser secadas a temperatura ambiente hasta peso constante y rectificar sus caras con la finalidad de obtener caras plano/paralelas y de minimizar el efecto de las imperfecciones superficiales. Para realizar este ensayo se utilizó una maquina de ensayos universales marca MTS, modelo 810 de 250 kN de capacidad.

IV.3.- ADITIVOS: SELECCIÓN Y ACONDICIONAMIENTO.

De acuerdo a la forma o presentación de los aditivos suministrados, estos se clasifican y acondicionan según el fin y etapa para la cual sean requeridos, lo cual depende del yeso HH α a obtener y de las propiedades que se desean modificar.

En la Tabla N° 9, se presentan las diversas sustancias seleccionadas de la bibliografía consultada y cuyas indicaciones son las referentes en este trabajo, considerando que la aplicación óptima de las mismas depende esencialmente de la cuidadosa selección de dichas sustancias, la proporción en que sean añadidas, las características del yeso empleado, y el uso específico para el que se vaya a utilizar.

Para garantizar una acción efectiva y uniforme del aditivo en toda la masa, este debe ser dosificado cuidadosamente, además debe ser capaz de disolverse en el agua de mezcla o de hidratación del yeso. También se puede hacer la mezcla directamente en seco cuando la presentación del aditivo a utilizar lo permita dando previa certeza de buen resultado.

Para la selección de los aditivos se deben considerar características como: el estado físico y grado de higroscopicidad. Para observar la capacidad de hidratación de estas sustancias, cada aditivo se expone por 2 semanas a las condiciones ambientales (temperatura 21 °C y presión de 1 atm.), período durante el cual se verifica si se produce alguna variación de peso.

Luego de seleccionar los aditivos a utilizar, estos deben acondicionarse, modificando el tamaño de partícula y la concentración, si es el caso, para garantizar la misma respuesta o efecto sobre los diferentes lotes del yeso tratado.

La reducción de tamaño de los aditivos se realiza mediante la trituración manual en un mortero de ágata hasta lograr un polvo impalpable.

IV.4.- DOSIFICACIÓN.

Obtenido el hemihidrato α , seleccionados y acondicionados los aditivos correspondientes, se procede a determinar las proporciones necesarias de estos últimos, según las propiedades que se desean modificar, estableciendo así una dosificación o rango, y en consecuencia se obtendrá un hemihidrato modificado. Cada aditivo, es añadido en base al peso del polvo de yeso.

Tabla N° 9.- Aditivos utilizados para modificar las mezclas yeso/agua.

Aditivo Empleado	Estado Físico	Pureza (%)	Marca	Efectos	Concentración Recomendada	Observaciones
Ácido Cítrico (AC)	Granulado	97	Sigma-Aldrich			
Ácido Bórico (AB)	Polvo	≥99,5	Sigma-Aldrich	FRF ¹	0,01% al 0,2%	
Ácido Láctico (LP)	Polvo	~98	Sigma-Aldrich			
Alginato de Sodio (AS)	Polvo	99	Panreac	FRF	0,07% al 2%	Retrasan considerablemente el fraguado, promoviendo una excelente impermeabilización, un destacado endurecimiento y una elevada resistencia mecánica.
Bórax (BX)	Polvo	99	Sigma-Aldrich	FRF	0,3% al 5%	Se disuelve en agua hirviendo, retarda el fraguado, según la cantidad usada, desde 15 minutos a 12 horas.
Carboximetilcelulosa (CMC)	Polvo	97	Sigma-Aldrich	FRF	0,07% al 2%	Los efectos productos son idénticos a los obtenidos con los alginatos, pero los productos presentan menor resistencia a la humedad.
Cloruro de Calcio (CC)	Polvo	99-102	Harris product group	FRF	1% al 2%	Usado en solución, produce cierto endurecimiento del yeso que puede ser mejorado con posteriores tratamientos con óxido de magnesio, aluminio, zinc, etc.
Goma Arábiga (GA)	Polvo	99,7	Sigma-Aldrich	FRF	≤ 2,5%	Al aumentarla, el yeso tarda demasiado en endurecer.
Tripolifosfato de Sodio (TF)	Polvo	98	Tripolven	FRF	1% al 2%	Es un reactivo mucho más activo que los anteriores
Yeso Paria Tipo I (PA)	Polvo	99	Paria / Cemex	Controlador de Fraguado	10% a 50%	Su efecto depende de la concentración en la cual se utilice y en granulometría que presente el yeso.

¹FRF: Fuerte Retardador de Fraguado

Fuente: Turco, 1996.

IV.4.1.- Caracterización de los HH Dosificados: Etapa III.

Luego de la caracterización, análisis y comparación de los resultados experimentales del HH α obtenido con los yesos comerciales de referencia, se prepararon mezclas y/a con el yeso obtenido y con el yeso aditivado o modificado, a las cuales se les determinó la temperatura de fraguado y tiempo de fraguado, a la vez que se conformaron probetas que luego de secadas a temperatura ambiente hasta peso constante fueron sometidas a ensayos de resistencia a la flexión en tres puntos, lo cual tiene como finalidad la obtención de un producto reproducible y fiable, de calidad comercial.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

V.1.- MATERIA PRIMA.

Hung (2008), Arias y Ricaurte (2010), corroboraron que cuando se emplea el método de deshidratación en presencia de sales a presión atmosférica para elaborar el yeso hemihidratado α , es necesario beneficiar el material para lograr una granulometría con tamaño inferior a 100 μm , y así obtener un producto final con propiedades aceptables.

Durante el proceso de beneficio a nivel de laboratorio se tiene una pérdida aproximada de 1,7 %, lo que es indicativo de una materia prima poco contaminada; este valor probablemente sería menor si la primera trituración se realizara en trituradores mecánicos. Así, del proceso de reducción de tamaño manual se obtienen 23,6 Kg de los 24 Kg originales disponibles.

V.1.1.- Análisis Químico de la Materia Prima.

Este análisis suministra información de gran importancia respecto al grado de pureza que presentan los materiales. Los resultados del análisis químico practicado al yeso natural proveniente de El Morrito, Edo. Guárico, son mostrados en la Tabla N° 10.

Teóricamente, el yeso natural está constituido por 46,50 % de SO_3 , 32,57 % de CaO y 20,9 % H_2O de cristalización (Turco, 1996). Según los resultados obtenidos, la materia prima está compuesta en un 78 % aproximadamente por CaO y SO_3 y un 21 % de H_2O , lo cual al compararlo con los valores de referencia se tiene una diferencia del 1,5 % en el caso del CaO y SO_3 y 1,3 % en el caso del H_2O . Como se observa la diferencia de composición no es notable y coincide con los resultados obtenidos por Hung (2008), quien realizó el análisis químico mediante la técnica de

fluorescencia de rayos X, por lo cual puede decirse que el yeso utilizado es un material de alta pureza ya que el 98,65 % de la roca es $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabla N° 10.- Composición química de la materia prima.

Compuesto	Fracción (%)
Pérdida al Fuego (PF)	21,17
Dióxido de Silicio (SiO_2)	0,29
Óxido de Aluminio (Al_2O_3)	0,13
Óxido de Calcio (CaO)	32,65
Óxido de Magnesio (MgO)	0,02
Trióxido de Azufre (SO_3)	45,89
Óxido de Hierro (Fe_2O_3)	0,23
TOTAL	100,38

También se puede observar que el contenido de impurezas es de 0,67 %, las cuales pueden provenir directamente del ambiente de formación del gypsum, ya que éste precipita en depósitos en donde puede haber presencia de otros materiales característicos de la zona, los cuales normalmente están presentes en el yeso. El 0,68 % restante se atribuye a la pérdida al fuego, que puede estar compuesta por una fracción del agua de constitución de algún silicato de alúmina presente como impureza, así como posibles carbonatos, característicos en este tipo de material.

V.1.2.- Calorimetría Diferencial de Barrido y Termogravimetría de la Materia Prima.

La Figura 14a corresponde al análisis termogravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) realizados simultáneamente, en esta figura se observa la pérdida de peso del yeso natural al someterlo a un tratamiento térmico entre 25 y 1000 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, y la variación de calor en función de la temperatura, notándose claramente las temperaturas a las cuales ocurre la transformación del material. La primera variación de peso corresponde a una pérdida a los 49 °C debida a la liberación de humedad o agua libre, seguida de dos transformaciones consecutivas y superpuestas a los 138 °C y 149 °C razón por la cual

este pico no está bien definido, y en consecuencia no se observa con claridad las reacciones correspondientes a la formación de hemihidrato y anhidrita III; la siguiente transformación ocurre a los 360 °C, la cual corresponde a la formación de anhidrita II y por último a los 657 °C ocurre una reacción endotérmica con pérdida de peso, probablemente debida a la decarbonatación de algún mineral presente, y finalmente se observa una pérdida de peso total de 21,19 % hasta los 1000 °C.

Para evaluar con mayor precisión la pérdida de peso que experimenta el material entre los 138 y 149 °C, en la Figura 14b se muestra la primera derivada para este rango de temperaturas. Se puede notar que la primera reacción ocurre a los 128 °C lo cual corresponde a la deshidratación parcial del gypsum transformándose en hemihidrato, posteriormente se observa la siguiente pérdida de peso a los 146 °C la cual representa la transformación química de sulfato de calcio hemihidratado en anhidrita soluble o anhidrita III. Esta gráfica muestra que a los 208 °C el yeso experimenta una pérdida de peso de 20,56 %, lo cual se atribuye a la pérdida total del agua de cristalización; por lo tanto de la pérdida total de peso a los 1000 °C (21,19 %, Figura 14a) un 0,6 % se pierde a los 658 °C, pérdida que puede atribuirse a la descomposición de carbonatos o la deshidratación de un silico aluminato, lo cual permite corroborar los resultados obtenidos en el análisis químico y las apreciaciones realizadas.

Estos resultados coinciden con lo señalado por Turco (1996), según este autor la primera variación de peso se presenta entre los 100 y 120 °C, entre los cuales se pierde una molécula y media de agua de cristalización, seguida de otra variación de peso entre los 140 y 200 °C, en donde ocurre la pérdida de la media molécula restante y por último a temperaturas mayores a 200 °C ocurren variaciones alotrópicas del material. Las variaciones de peso adicionales en estos rangos de temperatura pueden deberse a las impurezas presentes en el material; como se puede notar los resultados del ATG/DSC son similares a los reportados en la bibliografía, y por lo tanto se puede afirmar que la materia prima es yeso natural de alta pureza.

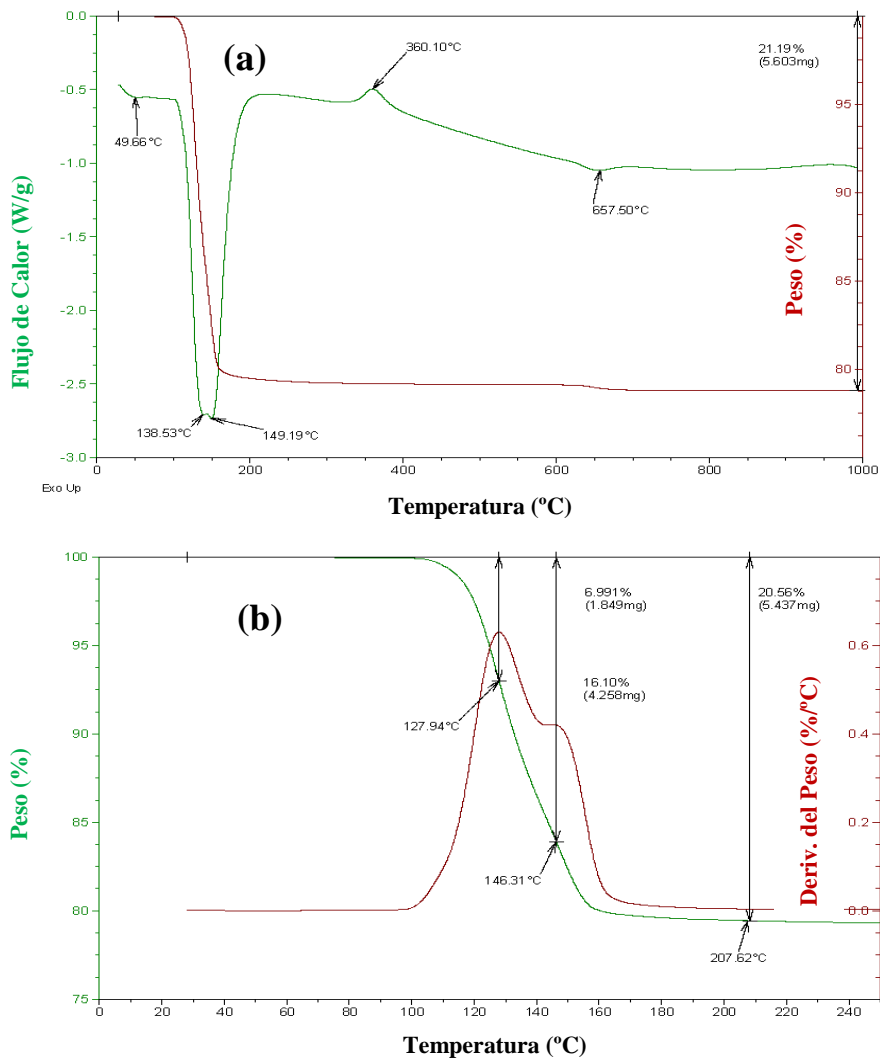


Figura 14.- Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido: (a) del yeso natural y (b) primera derivada de la pérdida de peso.

V.1.3.- Distribución Granulométrica de la Materia Prima.

El material resultante de la reducción de tamaño manual (23,6 Kg), fue procesado en un triturador mecánico y clasificado con los tamices n° 4 y 5, conservando los 6 Kg del material retenido en el tamiz n° 5 que tiene una abertura aproximada de 4 milímetros ($\Phi=4$ mm), los cuales equivalen al 25% del material procesado.

El resto del material retenido en el tamiz n° 4 y pasante por el tamiz n° 5, fue molido durante 240 minutos, tiempo que fue establecido en trabajos previos (Hung, 2008), ya

que para este tiempo se obtiene la mayor cantidad de material con un tamaño de partícula menor a $100\ \mu\text{m}$, considerándose este tiempo como el óptimo de molienda. En la Figura 15, se observa que en este tiempo el material experimenta una variación de tamaño relativamente rápido, logrando para el tiempo considerado que el 100% del material tenga un tamaño inferior a $500\ \mu\text{m}$ y el 60% una granulometría inferior a $100\ \mu\text{m}$. En este sentido, los resultados obtenidos son similares a los reportados por Hung (2008), y según el mismo autor, después de los 240 minutos de molienda, es probable que la tendencia de los polvos finos a formar aglomerados, aunados al carácter higroscópico del yeso, puedan afectar el proceso de molienda.

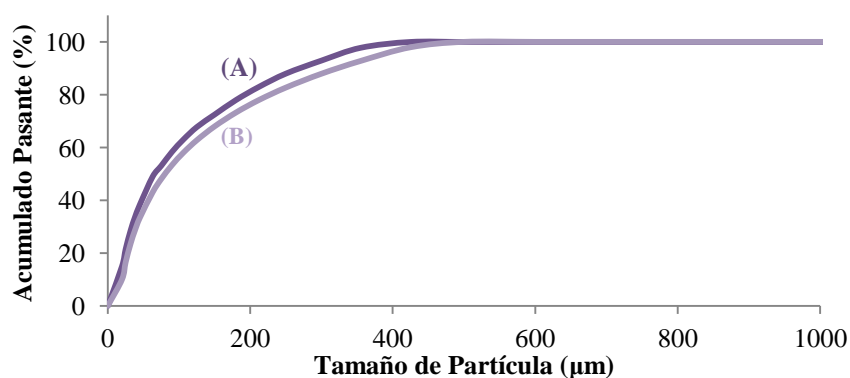


Figura 15.- Curva acumulativa correspondiente a la molienda del yeso natural durante 240 minutos, curva correspondiente a la molienda realizada (A) curva de referencia.(B) curva de la materia prima.

En la Figura 16, se puede observar la distribución granulométrica de la materia prima molida y tamizada por el tamiz n° 170 ($90\ \mu\text{m}$) realizada mediante granulometría láser. Este estudio permitió determinar que el tamaño promedio de partícula es de $39,1\ \mu\text{m}$, presentando una sola familia o moda, centrada en $43\ \mu\text{m}$, este estudio confirma la presencia de partículas finas, las cuales tienen tendencia a aglomerarse debido a las fuerzas de Van der Waals presentes (Morín, 2004).

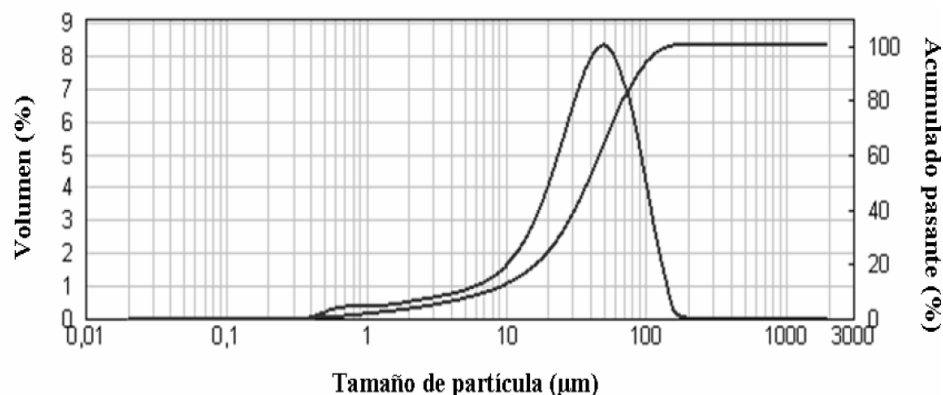


Figura 16.- Distribución granulométrica de la fracción de materia prima molida por 240 min y tamizada bajo la malla N° 200.

V.1.4.- Densidad de la Materia Prima.

El valor de la densidad real determinado para este yeso natural o materia prima es de $2,33 \text{ g/cm}^3$, resultado que coincide con los valores reportados en la bibliografía para el mineral de yeso ($2,33 \text{ g/cm}^3$) (Hung, 2008)(Peyton, 1964), lo que significa que el material posee una elevada pureza, coincidiendo con las observaciones realizadas sobre el análisis químico.

V.1.5.- Dureza de la Materia Prima.

La Figura 17a, corresponde a una fotografía del mineral proveniente de El Morrito, en las condiciones en las cuales se encuentra en el yacimiento y sin ningún tipo de tratamiento. Mientras que la Figura 17b corresponde a una fotografía del mismo material, donde se observa la raya realizada con la uña; en consecuencia se puede establecer que el mineral presenta una dureza aproximada de 2 en la escala de Mohs, similar a los valores de dureza (1,5 - 2) reportados por Hung (2008) y Peyton (1964). Y permite confirmar los resultados obtenidos con los ensayos descritos previamente.



Figura 17.- Yeso natural proveniente de El Morrito, Edo. Guárico: **a)** estado original **b)** raya realizada con la uña.

V.1.6.- Difracción de Rayos X de la Materia Prima.

El difractograma correspondiente a la materia prima es mostrado en la Figura 18, este permite corroborar que el yeso natural tratado es un mineral prácticamente constituido en su totalidad por sulfato de calcio dihidratado o gypsum tal como lo refiere la ficha de difracción ASTM 33-0311 para el gypsum (Anexo I). Es importante destacar que la difracción de rayos X no revela la presencia de otras fases, lo cual es un indicativo de la pureza de la materia prima, resultado que coincide con los valores determinados de densidad y dureza.

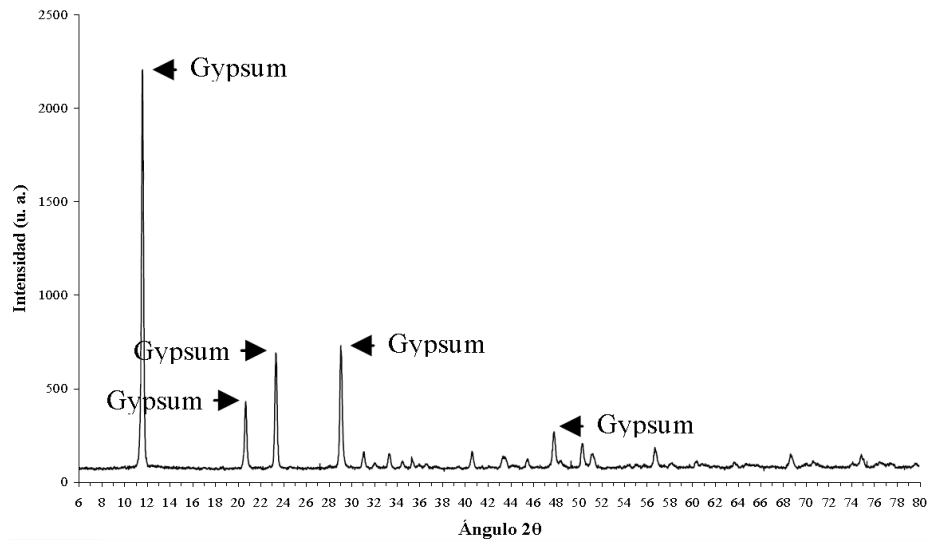


Figura 18.- Difracción de rayos X del yeso natural proveniente de El Morrito, Edo. Guárico.

V.1.7.- Microscopía Electrónica de Barrido de la Materia Prima.

La Figura 19 corresponde a fotomicrografías de la superficie de fractura de la roca de yeso natural tomadas a diferentes magnificaciones. Mineralógicamente, el gypsum de este yacimiento es una masa compacta formada por cristales irregulares de diferentes tamaños interpenetrados y distribuidos al azar, con un aspecto semejante a un terrón de azúcar compactado, lo cual según la bibliografía es típico de los yesos alabastros tipo sacaroide, lo que corrobora los resultados de trabajos previos.

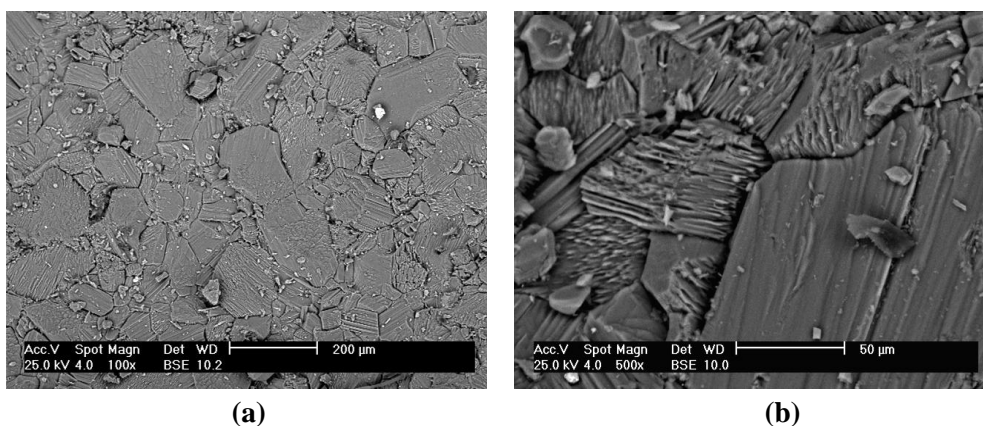


Figura 19.- Fotomicrografías tomadas con MEB de la superficie de fractura de la materia prima: a) 100X, b) 500X.

V.2.- OBTENCIÓN DEL YESO HEMIHIDRATADO α .

El yeso hemihidratado alfa puede ser obtenido siguiendo varios procedimientos como se describe en la Sección IV.3. Sin embargo, debido a que en la bibliografía consultada no se obtiene información precisa sobre las condiciones de trabajo, y especialmente sobre el tratamiento térmico empleado, se consideró la aplicación de diferentes combinaciones de montaje bajo un tratamiento térmico denominado TTR propuesto en trabajos previos, el cual se modificó con la finalidad de reducir el tiempo de obtención del yeso α y los costos de producción, cuyos resultados son evaluados para verificar que se obtiene el mismo producto y cristales similares.

V.2.1.- Tratamientos Térmicos y Morfología de los Cristales.

En la Figura 20 se puede observar, el tratamiento térmico al cual fueron sometidas las mezclas M1, M2 y M3, este tratamiento denominado Tratamiento Térmico R1 (TTR1) consta de cinco etapas caracterizadas por variaciones en la velocidad de calentamiento y un tiempo total de 166 minutos, reduciendo en un 40,7 % el tiempo de tratamiento original de 280 minutos correspondiente al TTR. También se presenta un esquema de los montajes experimentales utilizados para las mezclas M1, M2 y M3, así como micrografías donde se aprecian los cristales de yeso α obtenidos en cada caso. La mezcla M1 fue procesada con 140 ml de agua, en la fotomicrografía correspondiente a esta mezcla se observan cristales finos y alargados de una longitud y diámetro aproximados de 30 μm y 2 μm , respectivamente, en los cuales no se aprecia una morfología hexagonal desarrollada, predominando los cristales pequeños.

Con la finalidad de evaluar como afecta la cantidad de agua utilizada en la mezcla se elaboró la M2, la cual contiene solo 44 ml de agua, logrando cristales en su mayoría de diámetro aproximado de 4 μm y longitud igual a los obtenidos en M1. Como los resultados con menos cantidad de agua fueron favorables se procesó la mezcla M3, en la cual no se observó homogeneidad en los cristales formados, siendo evidente la presencia de dos familias, cristales pequeños y cristales medianos de diámetro aproximado de 5 μm y longitud de 28 μm , tal como se observa en la micrografía correspondiente de la Figura 20. Por lo tanto, la presencia o ausencia de agua, el contacto directo o indirecto con la muestra y la cantidad que se utilice para llevar a cabo la transformación es un factor importante a la hora de producir el yeso.

De acuerdo con la bibliografía (Hung, 2008) (Arias, Ricaurte, 2010), al utilizar un aditivo (Cloruro de Calcio), este promoverá la formación de cristales más definidos. Para corroborar si estos resultados son reproducibles, se elaboraron y se procesaron las mezclas M4 bajo el TTR2 y M5 bajo el TTR3, los cuales se muestran en la Figura 21 y 22, respectivamente. Estos tratamientos poseen cinco etapas similares al TTR, la diferencia yace en el caso del TTR2 en el tiempo total de tratamiento el cual es de 200 min, y en el caso del TTR3 solo se varían las velocidades de calentamiento de las

etapas. Una vez sometidas las mezclas a sus respectivos tratamientos, se observó un cambio notorio en la morfología de los cristales de los yesos obtenidos, en general ambos yesos están constituidos por cristales grandes y hexagonales, presentando una longitud promedio de 35 μm y 9 μm de diámetro en el caso de la M4 y para la M5 cristales de hasta una longitud de 30 μm y un diámetro aproximado de 20 μm . También se puede observar que para el caso de la M4 y M5 en la etapa comprendida entre los 80 y 92 $^{\circ}\text{C}$, la velocidad de calentamiento es menor y por lo tanto esta etapa es más larga, lo cual según la bibliografía (Hung, 2008) influye positivamente, ya que promueve la nucleación y crecimiento de los cristales de $\text{HH}\alpha$, fenómeno que ocurre entre los 80 y 82 $^{\circ}\text{C}$. En el caso de la M5 se puede decir que se logra la formación de una atmósfera saturada de vapor más rápido gracias a la presencia de agua externa, contribuyendo con el control de la eliminación del agua de cristalización del yeso, y por lo tanto con la formación de cristales con tendencia hexagonal homogénea, lo cual no ocurre en la M4 ya que el agua que se evapora proviene solo de la solución de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y de la deshidratación del yeso natural. Por lo tanto se ratifica que la presencia agua para generar una atmósfera saturada de vapor es esencial en el proceso de producción del $\text{HH}\alpha$.

Luego de comparar los yesos obtenidos a partir de las mezclas procesadas, se considera que el montaje con el cual fue tratada la M5 es el más conveniente para lograr cristales definidos, por lo que se decidió someterla al TTR4, dando como resultado la M6, este tratamiento posee dos etapas y velocidades de calentamiento menos variables en el tiempo, como se puede ver en la Figura 23. La fotomicrografía, muestra que los resultados son desfavorables ya que los cristales son en su mayoría cristales con longitudes del orden de 24 μm y un diámetro de 4 μm , los cuales no presentaron la forma hexagonal esperada, por lo tanto si la mezcla evaluada no cambia y lo que se varía son las velocidades de calentamiento, puede inferirse que las etapas de nucleación y crecimiento ocurren muy rápido llegando a una etapa de sobresaturación donde si bien los cristales pequeños dejan de producirse, los cristales grandes no se terminan de definir.

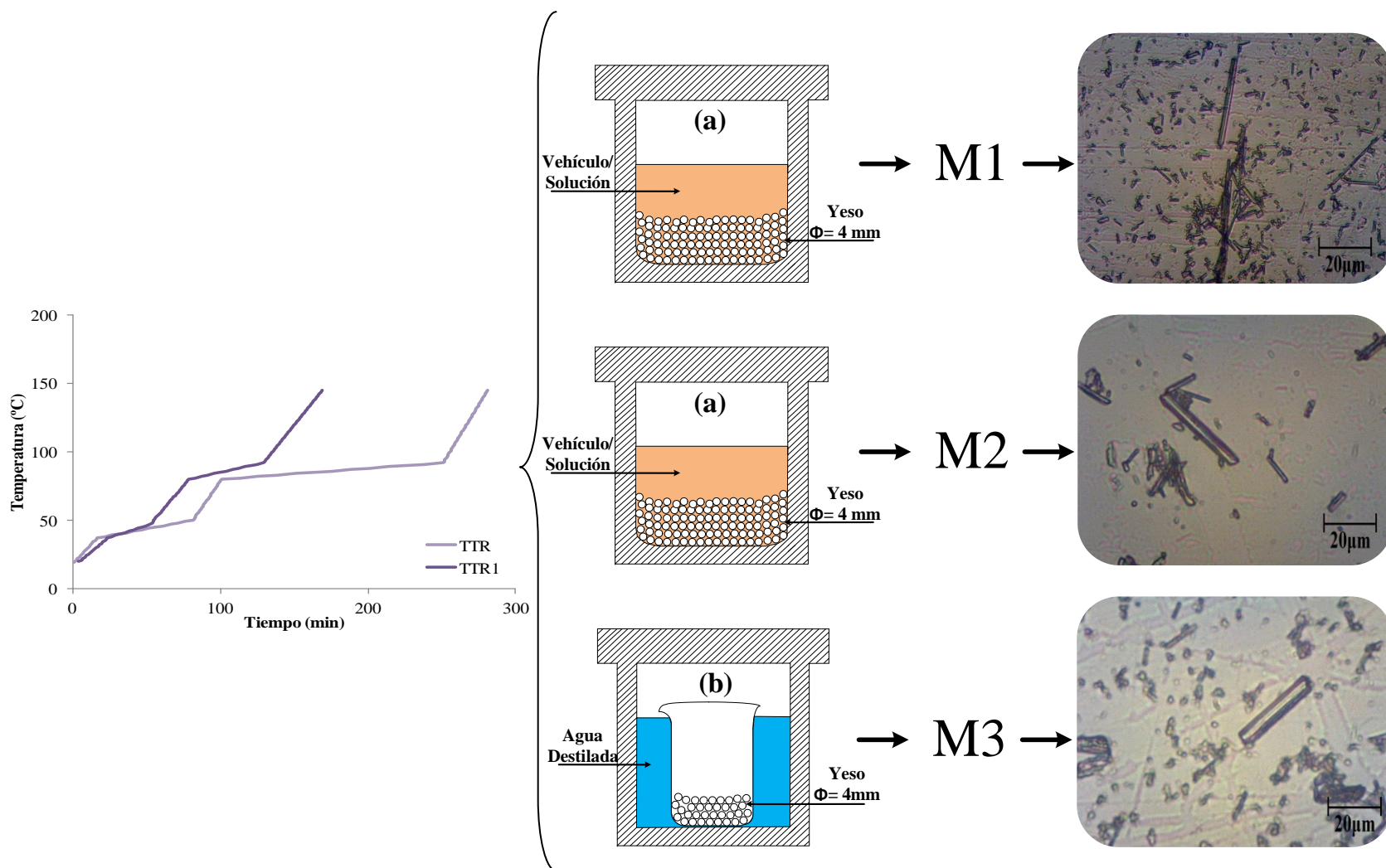


Figura 20.- Tratamiento Térmico R1 y montaje aplicado a la Mezcla M1, M2, M3 y fotomicrografía de la mismas a 200X luego de culminado el tratamiento.

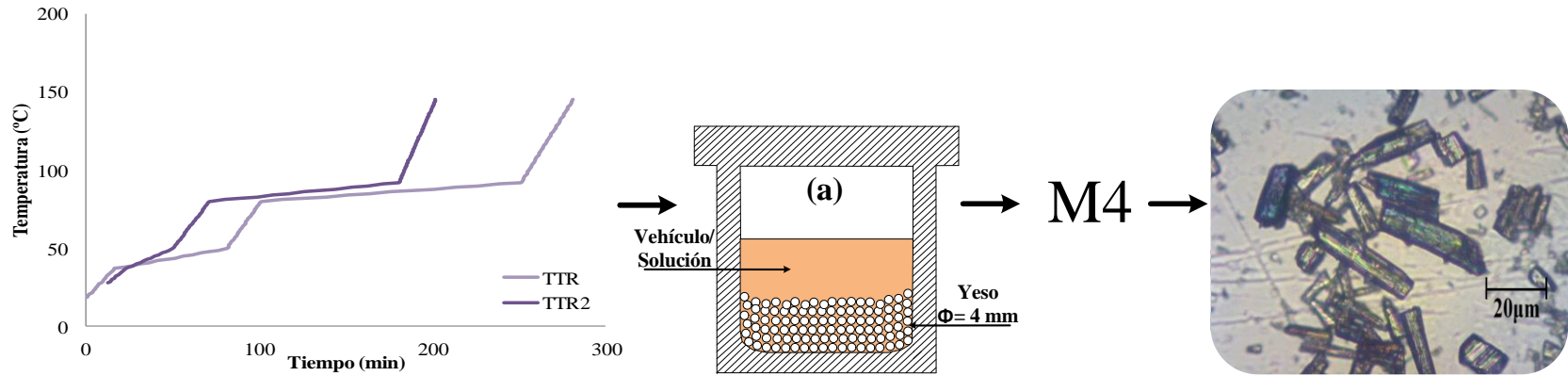


Figura 21.- Tratamiento Térmico R2 y montaje aplicado a la Mezcla M4 y fotomicrografía de la misma a 200X luego de culminado el tratamiento.

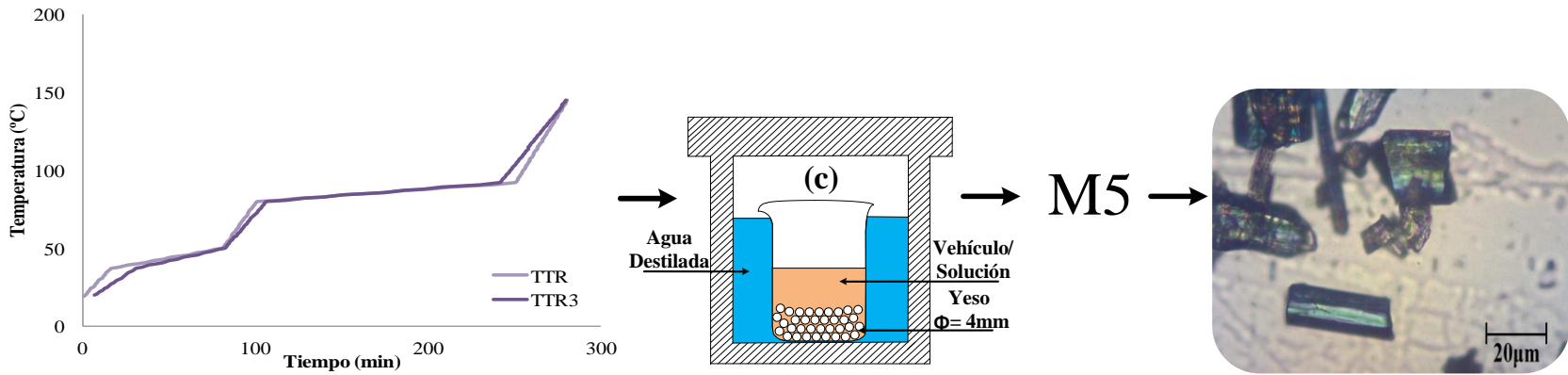


Figura 22.- Tratamiento Térmico R3 y montaje aplicado a la Mezcla M5 y fotomicrografía de la misma a 200X luego de culminado el tratamiento.

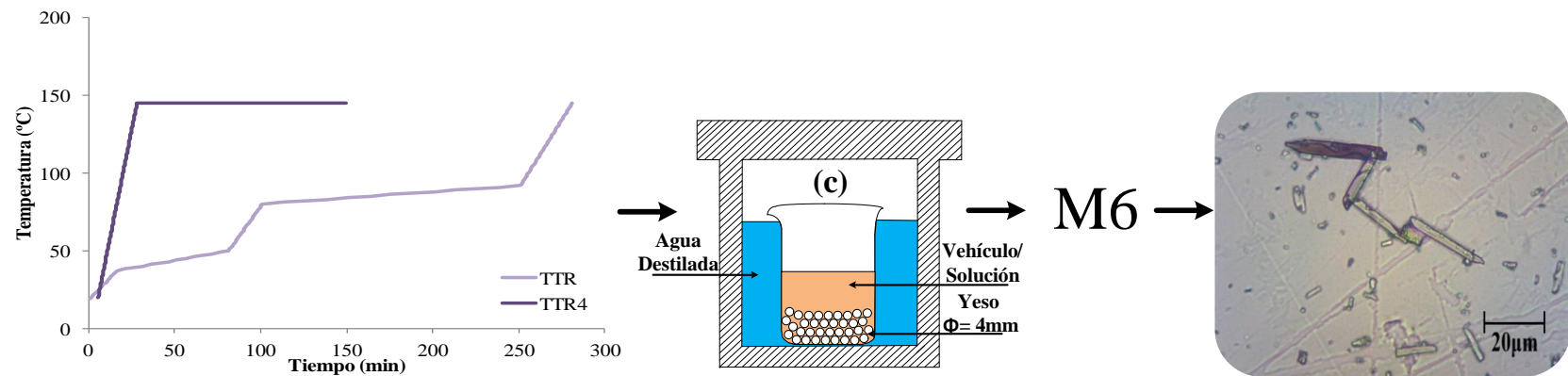


Figura 23.- Tratamiento Térmico R4 y montaje aplicado a la Mezcla M6 y fotomicrografía de la misma a 200X luego de culminado el tratamiento.

Para evaluar si los efectos en el yeso eran similares en las partículas de 90 μm de diámetro como en las de 4 mm, se consideró la M7 y se sometió al TTR5. Para esta mezcla fue necesario trabajar con presión de 4 atm desde el inicio, debido a que no se logró esta presión a las mismas temperaturas a las que se alcanzó en el caso de M4, M5 y M6. La fotomicrografía correspondiente a la M7 mostrada en la Figura 24 evidencia que los cristales que conforman este yeso son en su mayoría cristales pequeños, y cristales medianos con diámetro aproximado de 4 μm y longitud de 18 μm , presentando una forma hexagonal definida y un tamaño menor a los cristales obtenidos en la M4 y M5. Por lo tanto, como se pueden lograr cristales definidos, se procedió a realizar el mismo ensayo pero utilizando otros aditivos, como el ácido oxálico, cítrico y acético, resultando de estos ensayos las mezclas M8, M9, M10 y M11. Para el caso de la M8 se lograron cristales pequeños, y cristales medianos de 30 μm de longitud y 2 μm de diámetro, los cuales no presentaron una morfología hexagonal definida, esto puede deberse a la cantidad de ácido oxálico utilizado en esta mezcla (0,3% p/p), aunque según la teoría (Klus, 2009) esta cantidad de ácido puede variar desde en un rango de 0,001% a 1% de la mezcla total.

Según Klus (2009) la mayoría de los ácidos orgánicos tienen un efecto inmediato sobre el yeso, acelerando la formación de cristales definidos en menor tiempo. En base a estas observaciones se consideró utilizar el TTR1 para evaluar las mezclas M9, M10 y M11 ya que este tratamiento requiere de menos tiempo para llevar a cabo la producción del hemihidrato. En la Figura 25 correspondiente a la M9, se puede observar como el ácido cítrico tiene un efecto diferente al que se viene observando con los otros aditivos sobre el hemihidrato producido, ya que los cristales obtenidos son de mayor tamaño con diámetros de 18 μm y longitud de 28 μm aproximadamente y vértices muy bien definidos, aunque también se observa la presencia de cristales con formas irregulares, lo cual puede deberse a la transformación incompleta de la M9.

Para evaluar el efecto de la cantidad de ácido utilizado se prepararon las mezclas M10 y M11 (Figura 25), los yesos obtenidos de estas mezclas presentaron cristales en su

mayoría medianos y pequeños, con una morfología hexagonal poco definida. En el caso de la M10 las dimensiones promedio de los cristales son del orden de 40 μm de longitud y 9 μm de diámetro, y para la M11 los cristales presentaron un tamaño de 35 μm de longitud y 5 μm de diámetro.

De manera general y según los resultados obtenidos, se debe tomar en cuenta no sólo la cantidad de compuesto orgánico que se utilice sino también la composición de éstos, como se observa en la Tabla N° 7, ya que una cadena más larga o más corta de carbonos y la cantidad de oxígenos o hidrógenos puede influir en la transformación dando como resultados diferentes tamaños y formas del cristal como es el caso de las mezclas donde se utilizó sales y ácidos, ya que estos actúan sobre la estructura cristalina del hemihidrato favoreciendo o desfavoreciendo la formación de cristales prismáticos bien definidos (Turco, 1996).

Un punto importante a evaluar en esta etapa de producción es el proceso de lavado y secado, ya que si se lava de manera incorrecta, quedarán restos del compuesto utilizado en el hemihidrato obtenido, los cuales modificarán las propiedades del mismo (densidad, resistencia, DRx, entre otras). Por otra parte, si el hemihidrato no se seca adecuadamente este puede transformarse formando dihidratos o anhidros, ya que si dicho hemihidrato se calienta por encima de los 115 °C este puede convertirse en anhidrita, pero si se mantiene a temperaturas por debajo de los 100 °C, puede presentarse el fraguado de zonas puntuales de la masa, debido a que la solubilidad del $\text{HH}\alpha$ con el agua aumenta a medida que disminuye la temperatura. (Klimchouk, 1996)

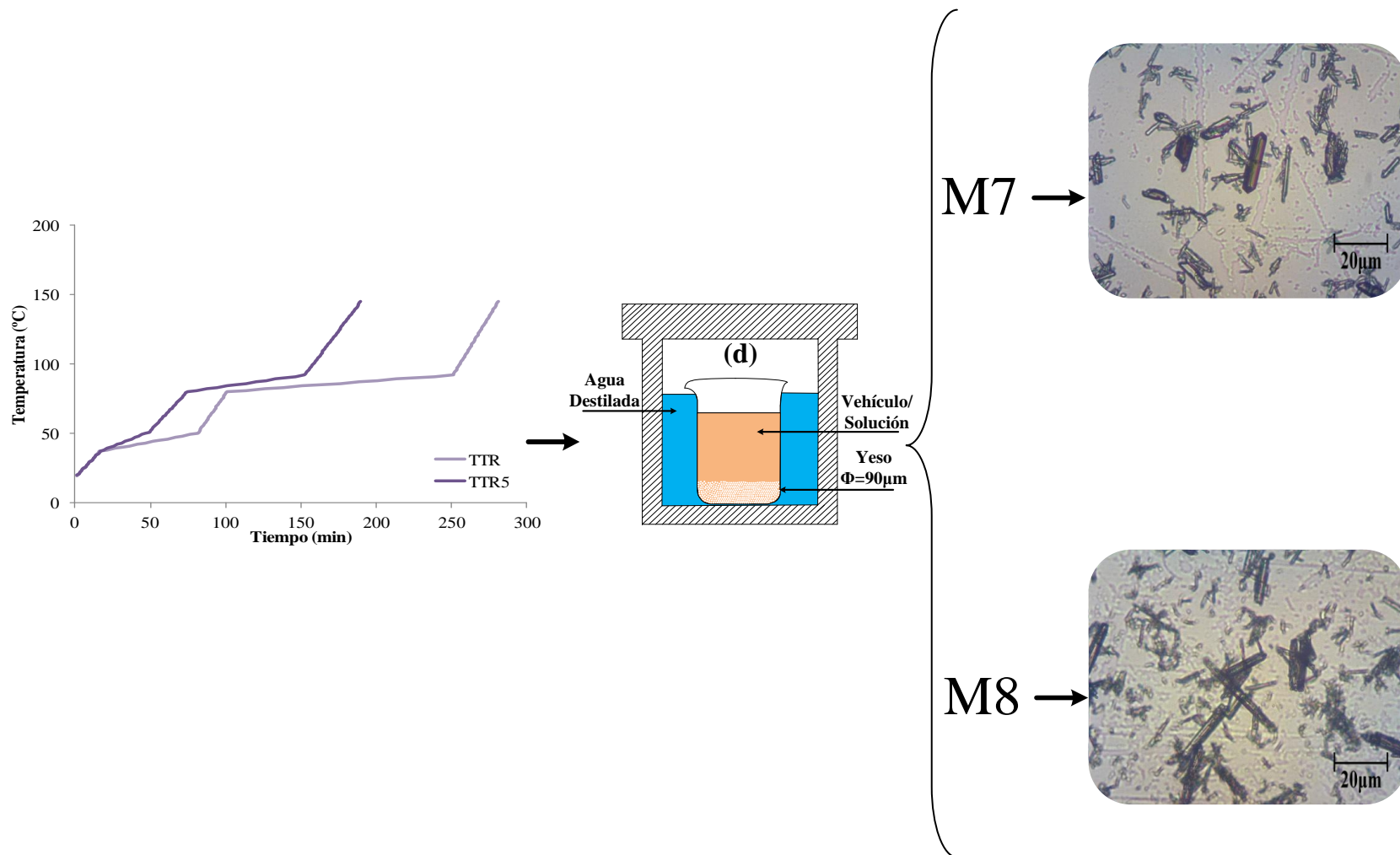


Figura 24.- Tratamiento Térmico R5 y montaje aplicado a la Mezcla M7, M8 y fotomicrografías de las mismas a 200X luego de culminado el tratamiento.

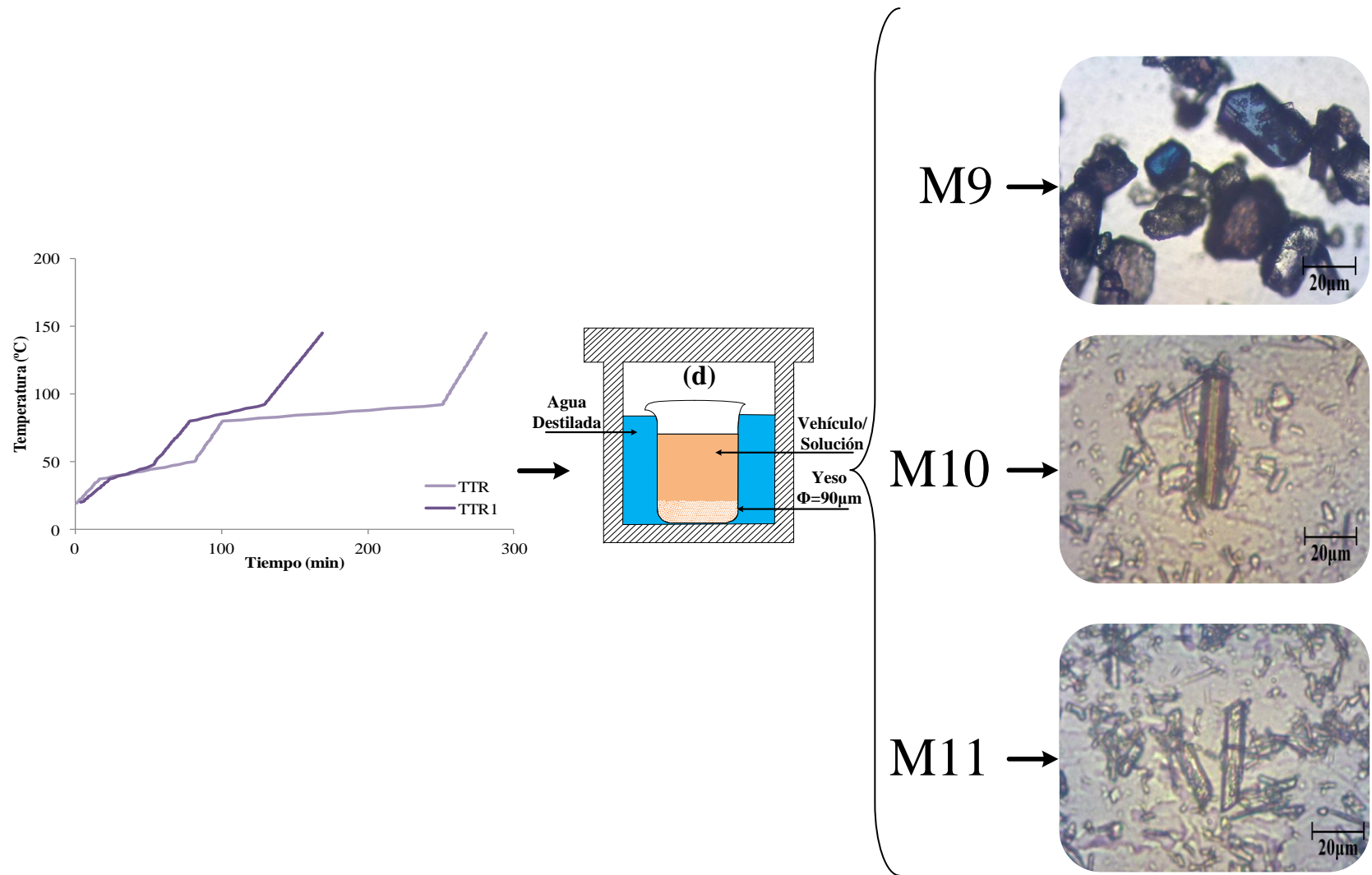


Figura 25.- Tratamiento Térmico R1 y montaje aplicado a la Mezcla M9, M10, M11 y fotomicrografías de las mismas a 200X luego de culminado el tratamiento.

V.2.2.- Densidad de los Yesos HH α Obtenidos y de Referencia.

Los valores de densidad obtenidos mediante picnometría para las muestras de HH α producido según el tipo de medio empleado, se presentan en la Tabla N° 11.

Según Peyton (1964), la densidad del yeso hemihidratado α es de 2,757 gr/cm³, al compararlos con los yesos odontológicos comerciales se observa una pequeña diferencia, lo cual posiblemente se deba a la presencia de impurezas o aditivos, entre ellos partículas de hemihidrato β el cual es comúnmente empleado como aditivo en estos materiales. (Morín, 2004) (Hung, 2008).

Tabla N° 11.- Densidad de los yesos obtenidos y de referencia.

Yeso	Densidad Promedio (ρ)(g/cm ³)	Vehículo / Solución
HH α 1	2,91 \pm 0,05	Agua Destilada
HH α 2	2,98 \pm 0,09	
HH α 3	2,84 \pm 0,02	
HH α 4	2,88 \pm 0,02	Cloruro de Calcio Dihidratado
HH α 5	2,82 \pm 0,08	
HH α 6	2,68 \pm 0,38	
HH α 7	2,62 \pm 0,12	
HH α 8	2,51 \pm 0,03	Ácido Oxálico
HH α 9	2,34 \pm 0,02	Ácido Cítrico
HH α 10	2,37 \pm 0,04	Ácido Acético
HH α 11	2,58 \pm 0,13	
YPATIII	2,65 \pm 0,02	Yesos Comerciales de Referencia
YPRTIV	2,65 \pm 0,01	
YM	2,64 \pm 0,02	
YPBTIV	2,64 \pm 0,01	

Los yesos HH α 1, HH α 2 y HH α 3 obtenidos utilizando agua, así como los yesos HH α 4 y HH α 5 obtenidos utilizando una solución de cloruro de calcio dihidratado como vehículo, presentan una densidad mayor a la obtenida para los yesos de referencia y mayor a la reportada en la bibliografía. En el caso de los yesos HH α 6 y HH α 7, presentan una densidad cercana a los yesos de referencia, y a la reportada en la bibliografía cuando se considera el error de medida. Para los yesos HH α 8 al HH α 11

obtenidos utilizando soluciones ácidas como aditivos, la densidad de las muestras resultaron menores a los valores de densidad de los yesos comerciales y el valor teórico.

De acuerdo a lo reportado, se puede decir que los yesos producidos tienen densidades similares al valor reportado en la bibliografía, específicamente del HH α 5 al HH α 7; probablemente esto puede deberse al método de producción utilizado ya que la bibliografía no es específica al momento de describir el proceso de elaboración del HH α por lo cual no se puede determinar con certeza si ésta es o no la densidad correcta en estos casos, y por tanto solo se puede acotar que posiblemente el HH α de densidad 2,75 gr/cm³ es producido con solución de CaCl₂·2H₂O, y que según el aditivo y la concentración de éste utilizada en la fase de producción obtendremos densidades distintas. En general, se observa que los yesos obtenidos presentan una tendencia decreciente de valores de densidad según una secuencia que depende del vehículo utilizado tal como sigue:

$$\rho_{HH_{H_2O}} > \rho_{HH_{CaCl_2 \cdot 2H_2O}} > \rho_{HH_{COH}}$$

También existe la posibilidad de que estos resultados estén afectados por el proceso de lavado del yeso obtenido, ya que el método empleado no garantiza la eliminación del remanente del compuesto utilizado para la producción y por ende se verá afectada la densidad por la presencia del mismo. Es importante resaltar que la desviación estándar obtenida en la densidad de los yesos de referencia es pequeña en comparación a los yesos obtenidos; este margen de error tan próximo es sinónimo de la estabilidad y homogeneidad que se logra desarrollar en estos yesos.

V.2.3.- Difracción de Rayos X de los Yesos HH α Obtenidos y de Referencia.

Los difractogramas de los yesos obtenidos, así como los correspondientes a los yesos de referencia, se muestran en las Figuras 26 y 27. Se puede notar que los DRx de los yesos obtenidos desde el HH α 1 al HH α 7 y de los yesos de referencia (YPATIII, YPRTIV y YM), no revelan presencia de otras fases, es decir, los picos corresponden

al difractograma mostrado en la ficha de difracción ASTM 33-0310 para el hemihidrato alfa (Anexo I), lo cual es un indicativo de que todo el $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se deshidrata parcialmente para formar $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, la intensidad de los picos no es la misma a la reportada en la ficha mencionada, comportamiento que también reflejan los difractogramas de los yesos de referencia.

Al comparar los DRx de los yesos HH α 4 y HH α 5 con los de referencia se observa un patrón similar, siendo el HH α 5 el que desarrolla un comportamiento prácticamente idéntico al YPATIII, mientras que el HH α 4 lo desarrolla con el YPRTIV, lo cual implica una buena cristalización. En el caso de los yesos del HH α 1 al HH α 3, HH α 6 y HH α 7 presentan una diferencia en cuanto a la intensidad y secuencia de los picos con respecto a los de referencia, ésta debe a un grado de cristalización deficiente, siendo el HH α 6 el yeso que presenta un grado de cristalización no coincidente con la de un HH α .

Para los hemihidratos comprendidos entre el HH α 8 y el HH α 11 (Figura 27), se pueden notar diferencias sustanciales con los yesos de referencia, en principio existe la presencia de otros picos, los cuales tampoco coinciden ni en ángulo ni en intensidad con la ficha del hemihidrato, lo que sugiere la presencia de otras fases o bien una transformación incompleta. En vista de estos resultados y con el fin de verificar si se logra la transformación completa del material ya sea en hemihidrato o bien en otra fase relacionada, se compararon los difractogramas con las fichas de difracción ASTM 33-0311 del gypsum y 37-1496 de la anhidrita (Anexo I), observándose coincidencia en la mayoría de los picos con el DRx del gypsum, por lo tanto se puede deducir que al utilizar ácidos como aditivos en la fase de producción y en la concentración empleada para la obtención del hemihidrato, el dihidrato no se transforma totalmente en hemihidrato. Al correlacionar estos resultados con los respectivos valores de densidad, se observa que estos yesos presentan una densidad distinta a la reportada en la bibliografía para el hemihidrato, encontrándose entre el valor reportado para el gypsum ($2,31 \text{ gr/cm}^3$) y el reportado para el HH α ($2,757 \text{ gr/cm}^3$), lo que permite confirmar los argumentos presentados.

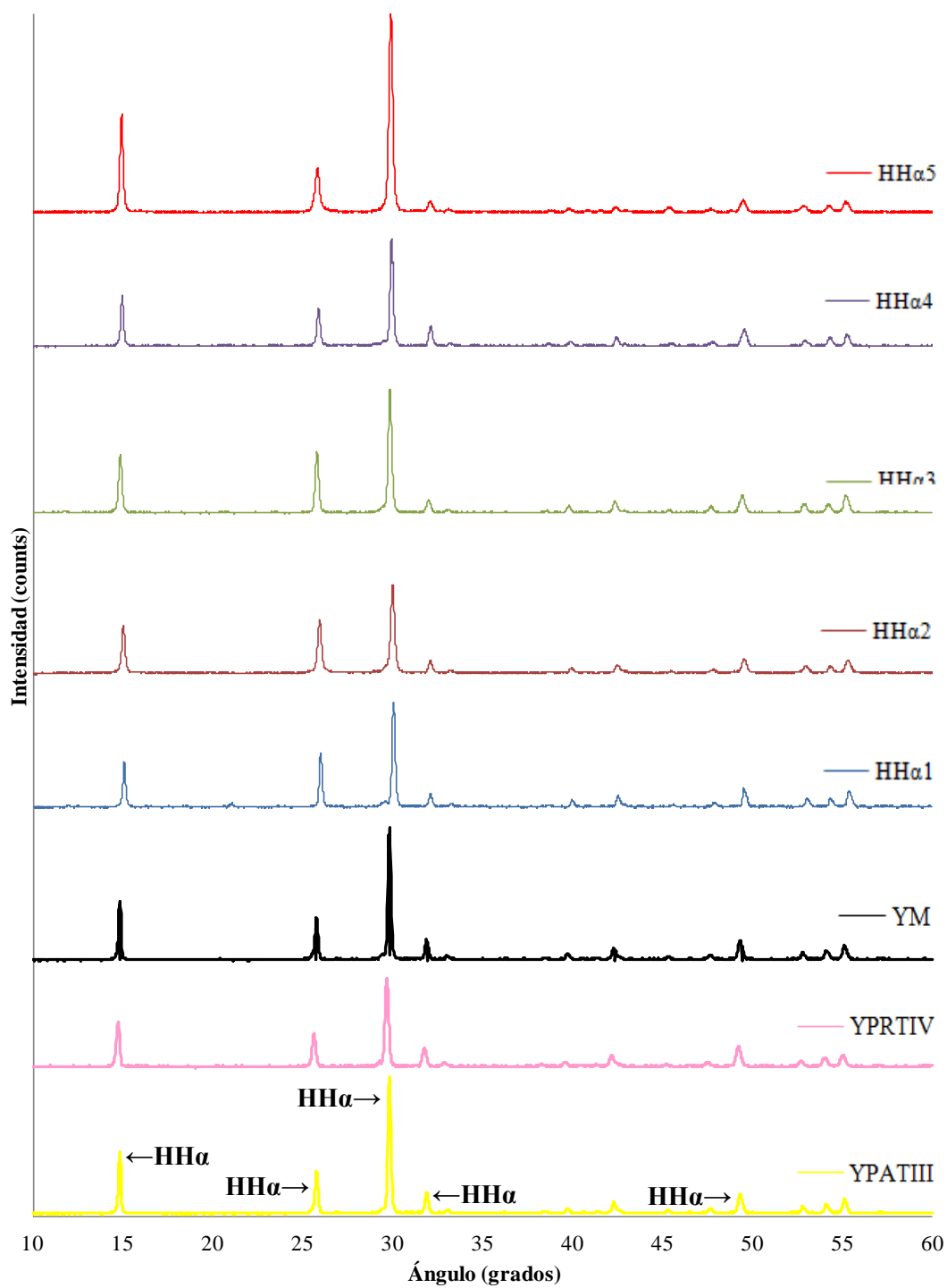


Figura 26.- Difracción de rayos x de los yesos HHα1, HHα2, HHα3, HHα4, HHα5, YPATIII, YPRTIV, YM.

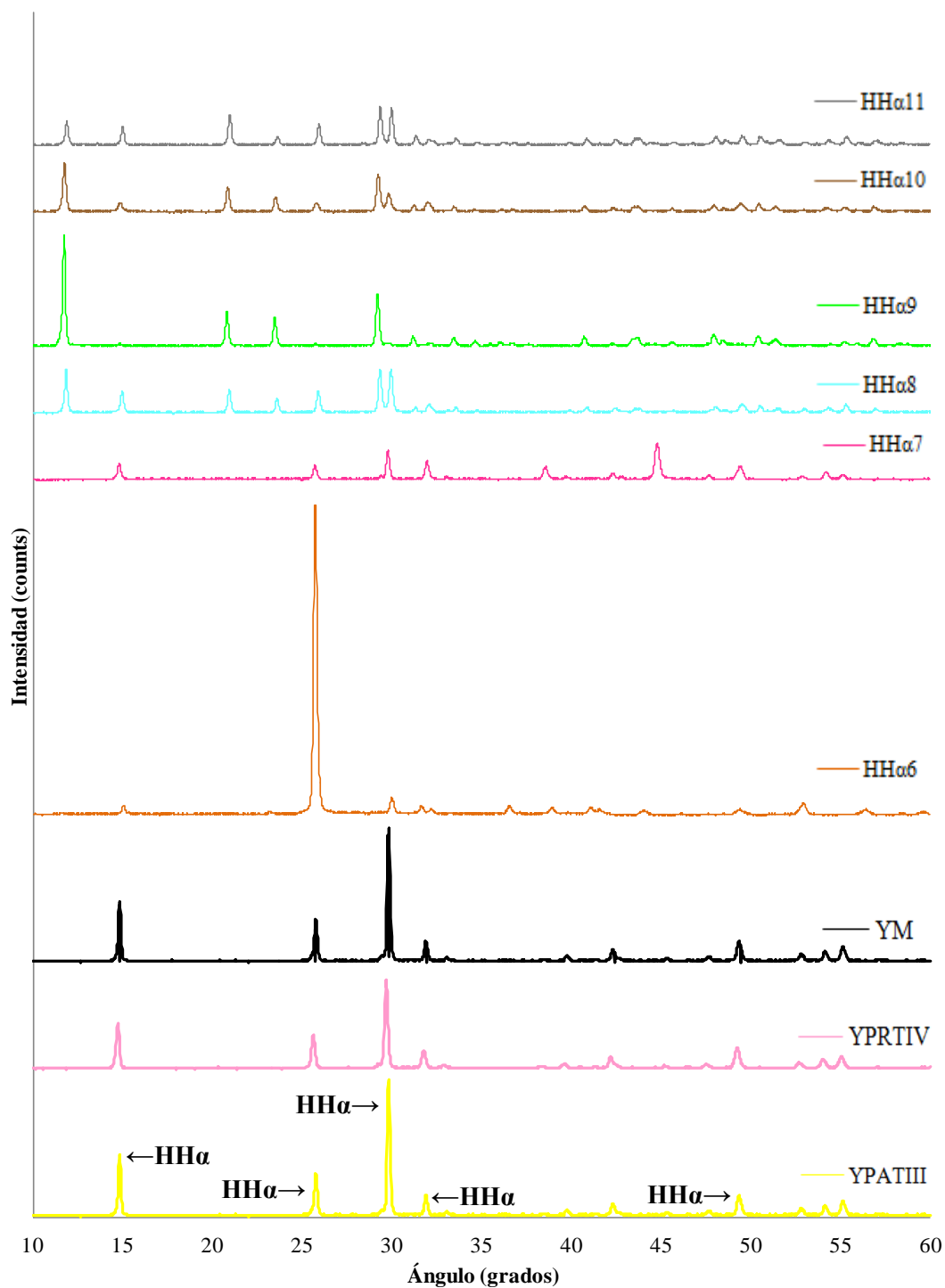


Figura 27.- Difracción de rayos x de los yesos HHα6, HHα7, HHα8, HHα9, HHα10, HHα11, YPATIII, YPRTIV, YM.

V.2.4.- Microscopía Electrónica de Barrido de los HH α Obtenidos.

En las fotomicrografías tomadas con MEB de los yesos HH α 1, HH α 2 y HH α 3, mostradas en las Figuras 28, 29 y 30 respectivamente, de manera general se observa que los cristales son de aspecto fino y alargados, con un tamaño del orden de 100 μ m de longitud y 5 μ m de diámetro, para todos los casos los cristales están compuesto esencialmente por varillas o agujas alargadas que semejan un atado de espigas como lo referencia la bibliografía (Lewry, Williamson, 1994), destacando que para el caso del HH α 3 los cristales presentan una forma hexagonal más definida que para HH α 1 y HH α 2.

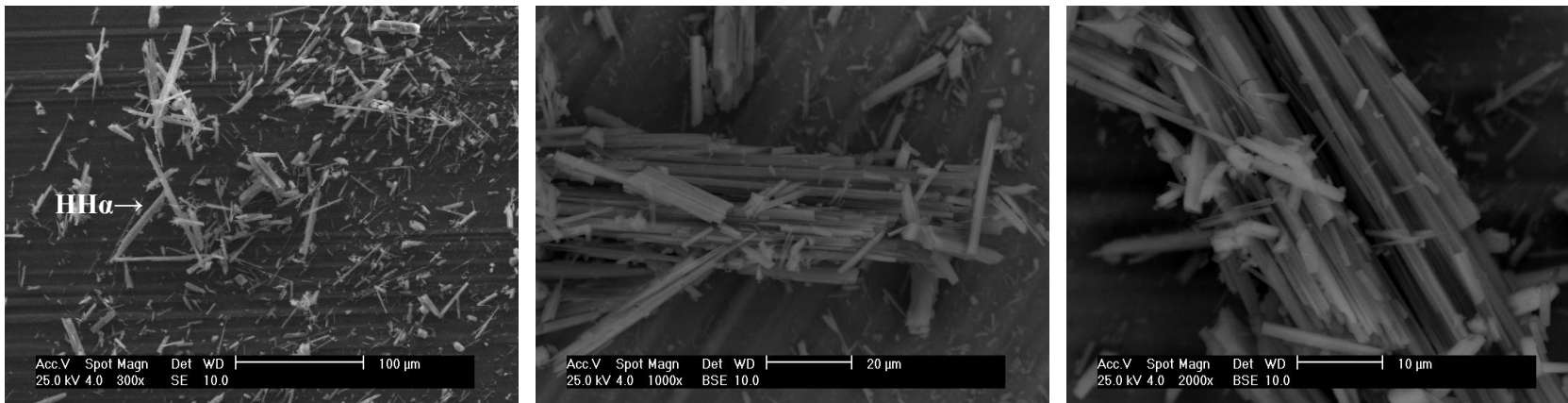
En el caso de las fotomicrografías correspondiente a los yesos desde el HH α 4 hasta el HH α 7 mostradas en las Figuras 31 a la 34, con excepción del HH α 6, se observa que los yesos están compuestos por cristales hexagonales bien definidos con una distribución granulométrica bastante uniforme y estructura cristalina más compacta. En las Figuras 31a y 33a se observa que los yesos HH α 4 y HH α 6 aunque tienen una forma hexagonal, presentan un aspecto leñoso, mientras que HH α 5 y HH α 7 tienen cristales compactos y bien definidos, siendo ésta una tendencia muy marcada para el HH α 5 como se puede observar en la micrografía superpuesta en la Figura 32b a manera de ejemplo.

Respecto al tamaño de los cristales, el HH α 4 está compuesto en su mayoría de cristales hasta de 100 μ m de longitud (Figura 31a) y 19 μ m de diámetro (Figura 31c), mientras que el HH α 5 presenta cristales de 120 μ m de longitud (Figura 32a) y 75 μ m de diámetro (Figura 32b), esta misma tendencia cristalina la presenta el HH α 7, con la diferencia de que los cristales son más pequeños, presentando dimensiones de 25 μ m de longitud (Figura 34a) y 7 μ m (Figura 34c) de diámetro. Caso contrario ocurre con el HH α 6 el cual presenta cristales compuestos por estructuras con forma de varillas que están agrupadas semejando un hexágono de longitud aproximada a 50 μ m y diámetro de 25 μ m (Figura 33b).

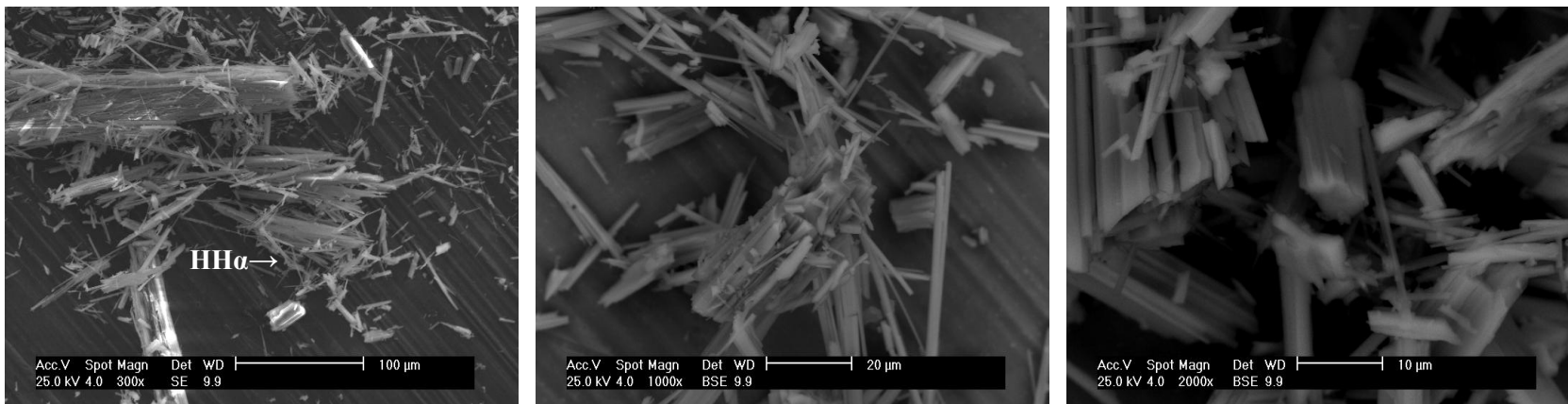
De igual manera, en las Figuras 35 a la 38, se observan las fotomicrografías tomadas a diferentes magnificaciones de los yesos HH α 8 al HH α 11, respectivamente. Aunque todas presentan signos de transformación, se lograron pocos cristales hexagonales definidos. En la Figura 35b se observa que la longitud aproximada de los cristales del yeso HH α 8 es de 14 μm y 4 μm de diámetro. Una tendencia distinta a esta se observa en el caso del HH α 9, donde existen cristales con vértices y aristas definidas y de aspecto compacto con longitudes de hasta 56 μm (Figura 36b) y diámetro de 17 μm (Figura 36c).

Los yesos HH α 10 y HH α 11 se produjeron utilizando el mismo aditivo pero en diferentes concentraciones, lo que aparentemente incide en la formación de cristales distintos. Probablemente, el hecho de utilizar mayor cantidad de aditivo produjo una alta sobresaturación, lo que conlleva a una mayor formación de núcleos y por ende la formación de cristales pequeños en forma de varillas (Figura 38b) en vez de presentar una forma compacta (Figura 37c). En ambos casos se obtuvieron tamaños de aproximadamente 35 μm de longitud y 9 μm de diámetro.

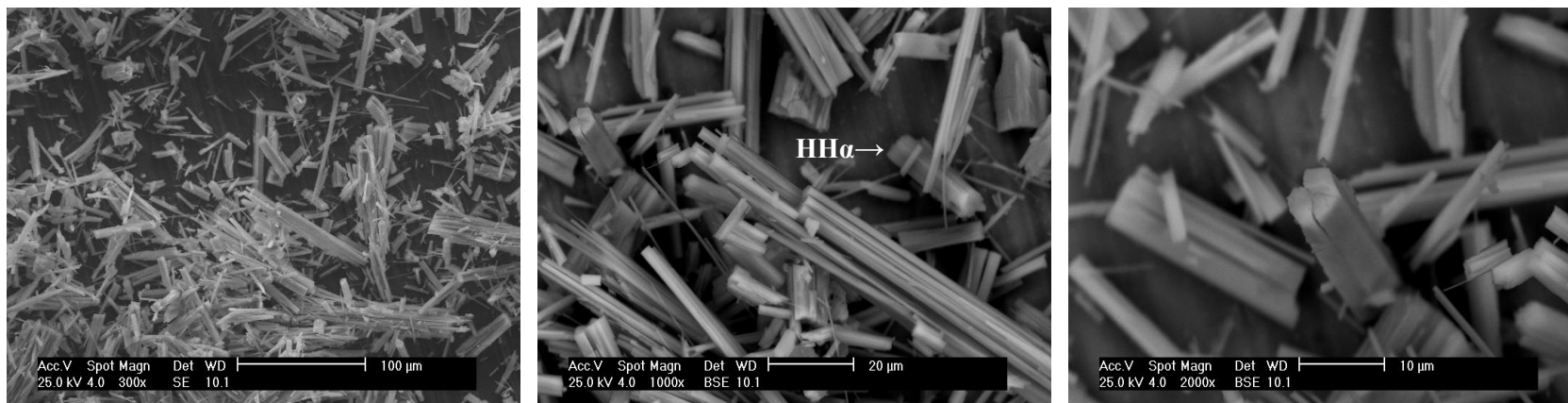
Los resultados presentados en esta sección junto con los resultados de densidad, difracción de rayos X, tratamiento térmico y morfología, permitieron considerar que la M5 es la mezcla más conveniente para obtener el yeso α hemihidratado, del cual se producen 5 Kg y se tratan con aditivos para modificar sus propiedades, ya que este presenta la mejor cristalización según el difractograma, la densidad más cercana a la reportada por la bibliografía y cristales hexagonales de tamaño aceptable y morfología definida.



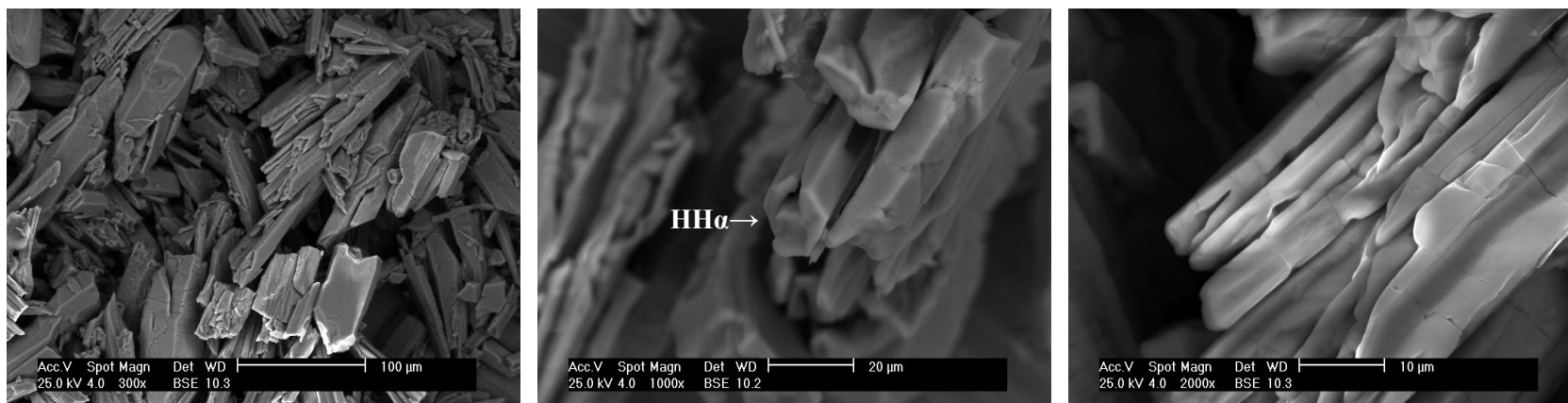
(a) (b) (c)
Figura 28.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HHα1: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.



(a) (b) (c)
Figura 29.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HHα2: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.



(a) (b) (c)
Figura 30.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HHα3: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.



(a) (b) (c)
Figura 31.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HHα4: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.

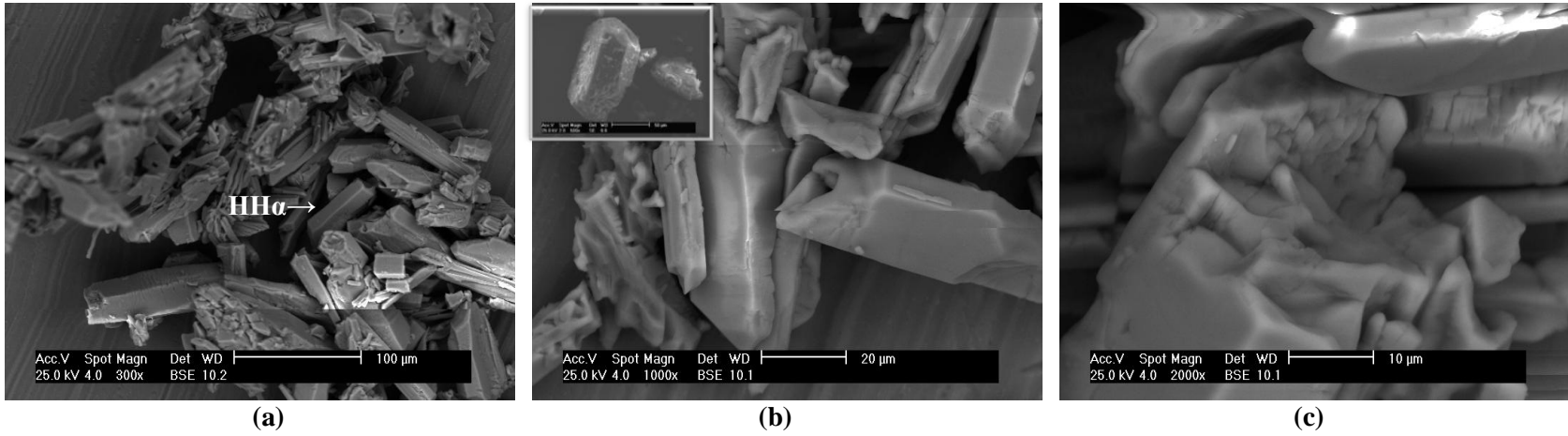


Figura 32.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HHα5: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.

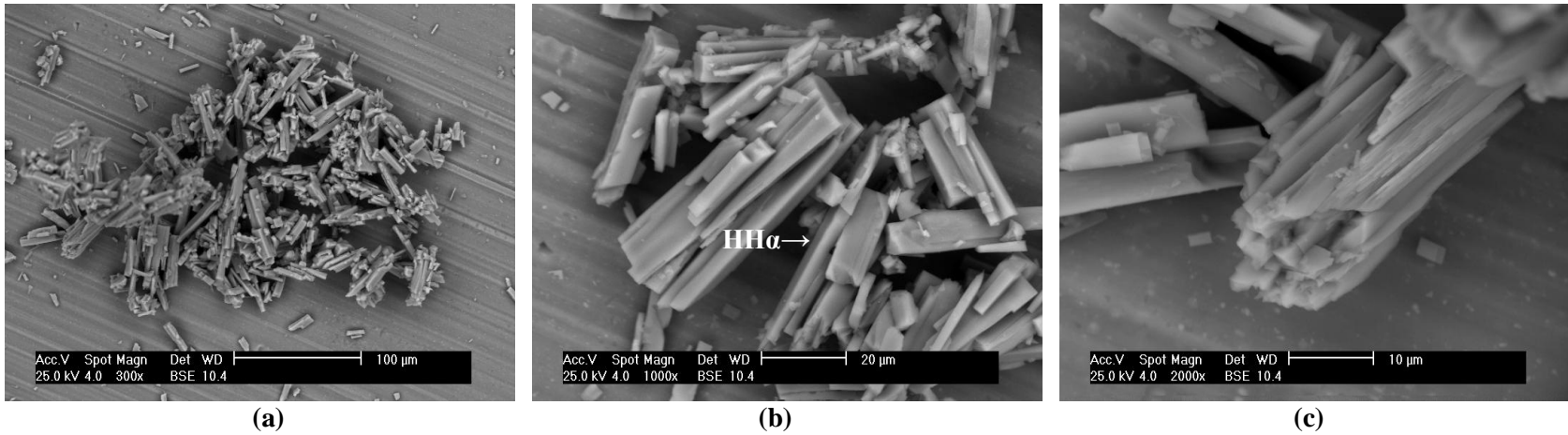
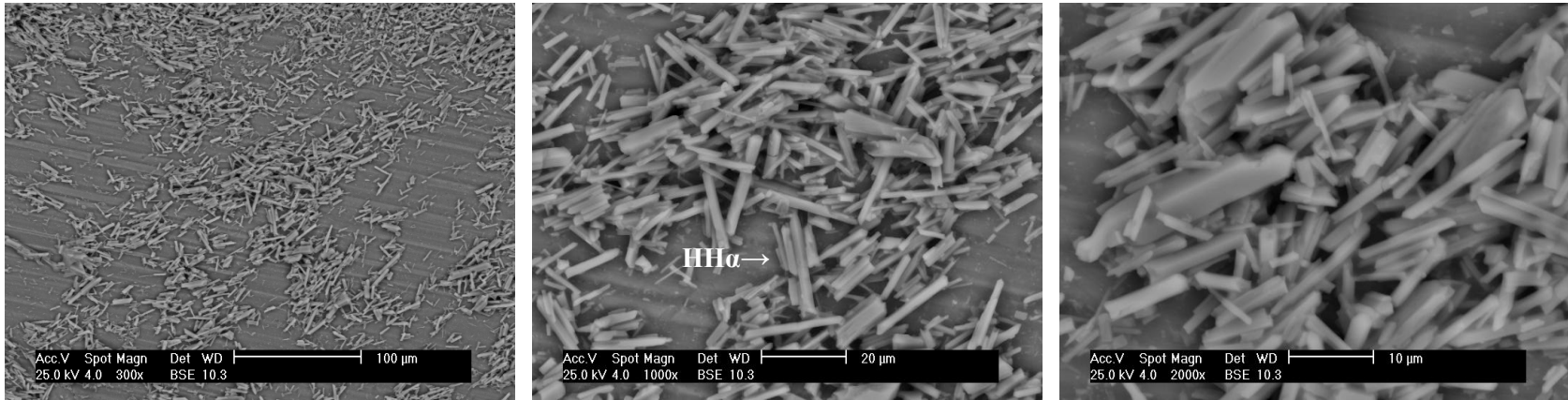
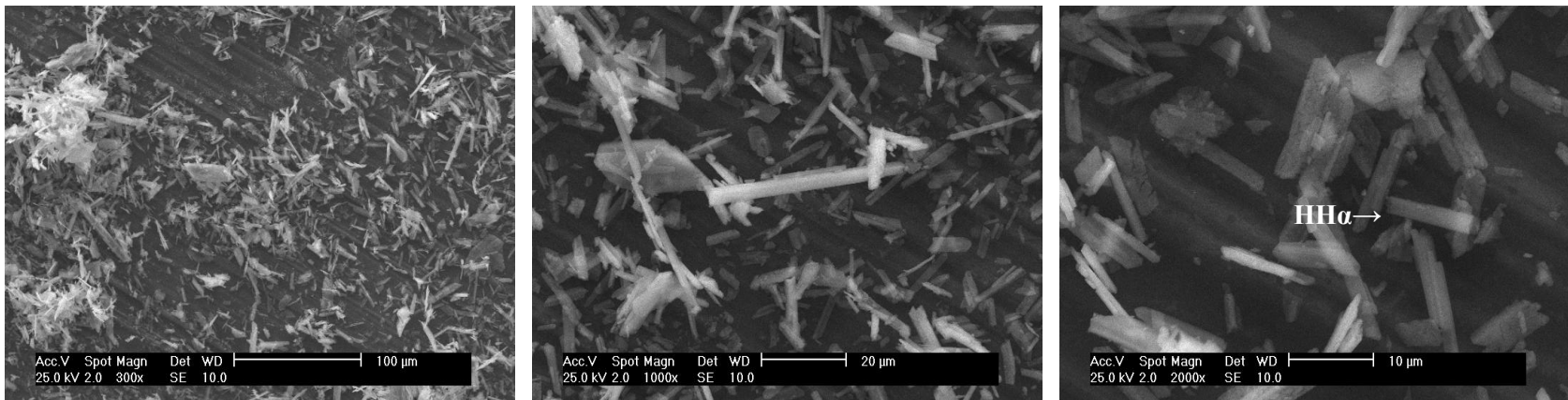


Figura 33.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HHα6: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.



(a) (b) (c)
Figura 34.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HHα7: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.



(a) (b) (c)
Figura 35.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HHα8: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.



Figura 36.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HHα9: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.

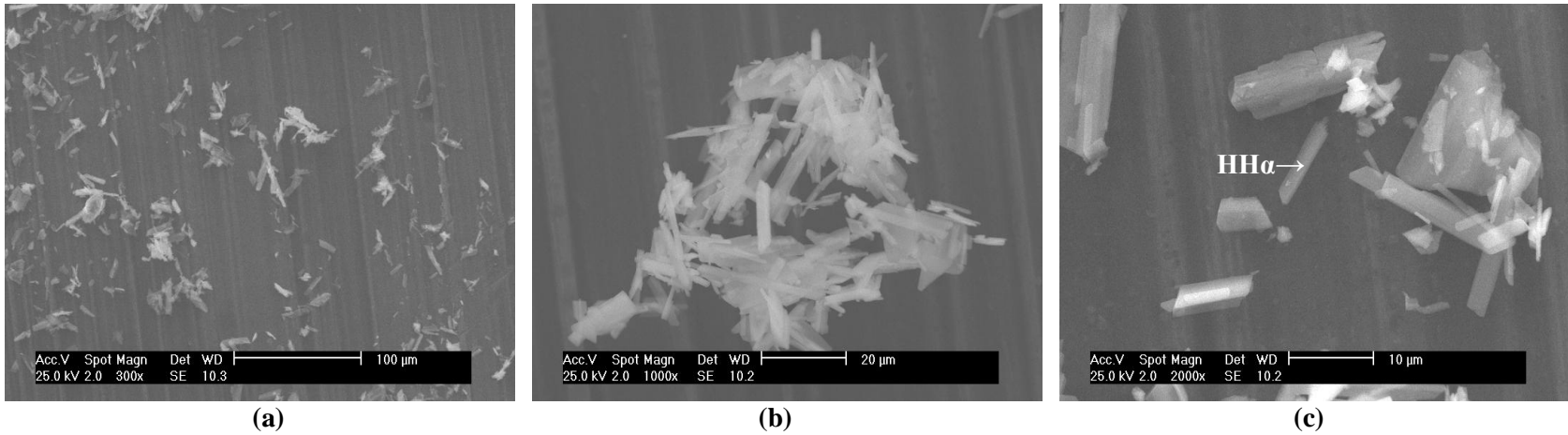


Figura 37.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HHα10: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.

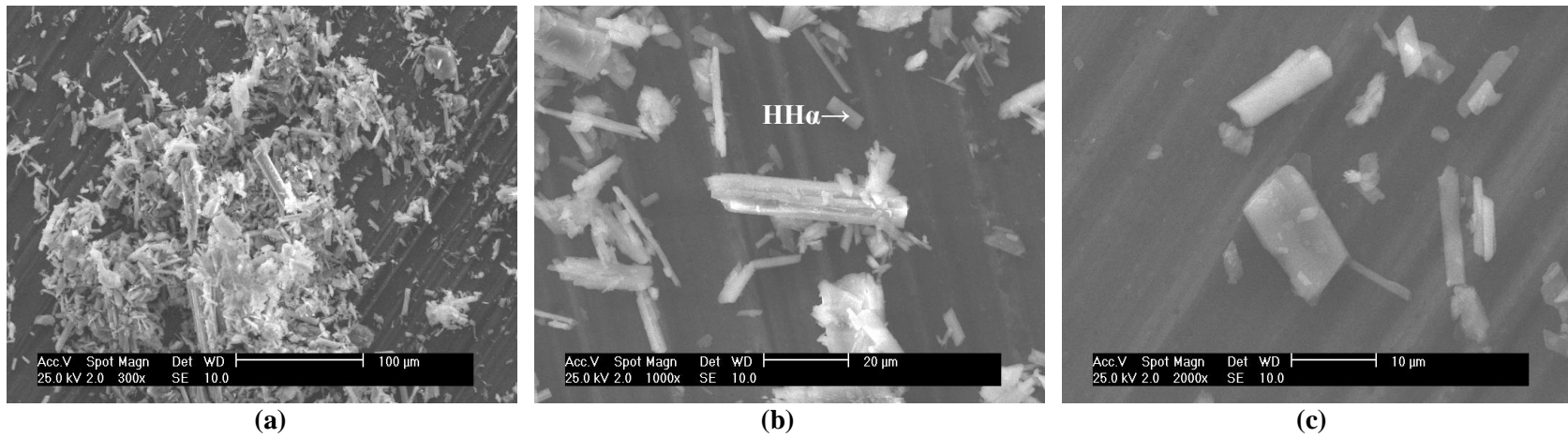


Figura 38.- Fotomicrografías de los cristales que componen el HH α 11: (a) 300X (b) 1000X (c) 2000X.

V.2.5.- Análisis Químico del Yeso HH α 5.

En la Tabla N° 12 se muestra la composición química del HH α 5. Teóricamente, el hemihidrato α está compuesto por 38,64 % de CaO; 55,16 % SO₃ y 6,2 % de H₂O, al comparar estos valores con los obtenidos en el análisis químico se observa que el yeso obtenido posee mayor cantidad de agua de composición y menor cantidad de CaO y SO₃, presentando una diferencia del 14 % con respecto a la suma de estos últimos y 91 % con respecto al contenido de agua de cristalización. Por lo tanto, se tiene un yeso compuesto en un 92 % por CaSO₄·½H₂O, 1 % correspondiente a las impurezas, las cuales pueden proceder de la materia prima utilizada, o alguna impureza incorporada durante la producción, y el 7 % restante se atribuye a la pérdida al fuego la cual está compuesta por agua y fundamentalmente CO₂ de algún carbonato.

Tabla N° 12.- Composición química del yeso HH α 5.

Compuesto	Fracción (%)
Pérdida al Fuego (PF)	11,86
Dióxido de Silicio (SiO ₂)	0,68
Óxido de Aluminio (Al ₂ O ₃)	0,13
Óxido de Calcio (CaO)	36,49
Trióxido de Azufre (SO ₃)	50,51
Óxido de Hierro (Fe ₂ O ₃)	0,19
TOTAL	99,87

Sin embargo, al correlacionar estos resultados con el DRx y los valores de densidad de este hemihidrato, se observa que no presenta otras fases y la densidad es cercana a la reportada en la bibliografía, en consecuencia la diferencia de composición puede ser debida al proceso de lavado y secado del yeso obtenido, ya que cuando se lleva a cabo el lavado sí el agua no se mantiene en una temperatura del orden de los 100°C, el yeso hemihidratado producido puede hidratarse parcialmente debido a que si la temperatura disminuye el hemihidrato se hace más soluble en el agua y precipita el dihidrato en las zonas donde exista agua libre.

V.2.6.- Calorimetría Diferencial de Barrido del Yeso HH α 5.

En la Figura 39a se puede observar que las pérdidas de peso ocurren a temperaturas similares a las reportadas por el ATG realizado para la materia prima; produciéndose el primer cambio a los 54,40 °C, temperatura en la cual ocurre la separación del agua de humedad contenida en la muestra, posteriormente, se observa un pico a los 152,74 °C, el cual sugiere la transformación del hemihidrato en anhidrita. En el caso del DSC, este corresponde a la calorimetría diferencial típica de un hemihidrato, observándose que los cambios en el flujo de calor a partir de los 340 °C corresponden a la transformación química de la anhidrita soluble en anhidrita insoluble y posteriormente se observa una reacción endotérmica a los 670,5 °C aproximadamente que puede atribuirse a la eliminación de carbonatos existentes en el yeso o al desprendimiento de agua de alguna arcilla presente como impureza.

Adicionalmente, es de hacer notar que la forma del pico a los 152,74 °C sugiere la existencia de dos reacciones solapadas, por lo cual se considera la primera derivada de la pérdida de peso (Figura 39b), en la cual se hace evidente que la pérdida de agua de cristalización ocurre en dos etapas, una aproximadamente a 131 °C y la otra a los 146 °C, y que la mayor cantidad de agua se pierde entre estas etapas ya que a los 222 °C la pérdida de peso ya constituye el 11 %, muy próxima a la pérdida total que fue de 12,38 % a los 1000 °C (Figura 39a), lo que sugiere la presencia de 1 % CO₂ proveniente de algún carbonato o agua proveniente de alguna arcilla. Según estas consideraciones la reacción que ocurre a los 131 °C corrobora la presencia de dihidrato en la muestra, ya que si este no estuviera presente la reacción no ocurriría y el porcentaje de agua eliminada a esta temperatura no existiría. Consecuentemente, estos resultados confirman las evaluaciones y comentarios realizados sobre el análisis químico de este material.

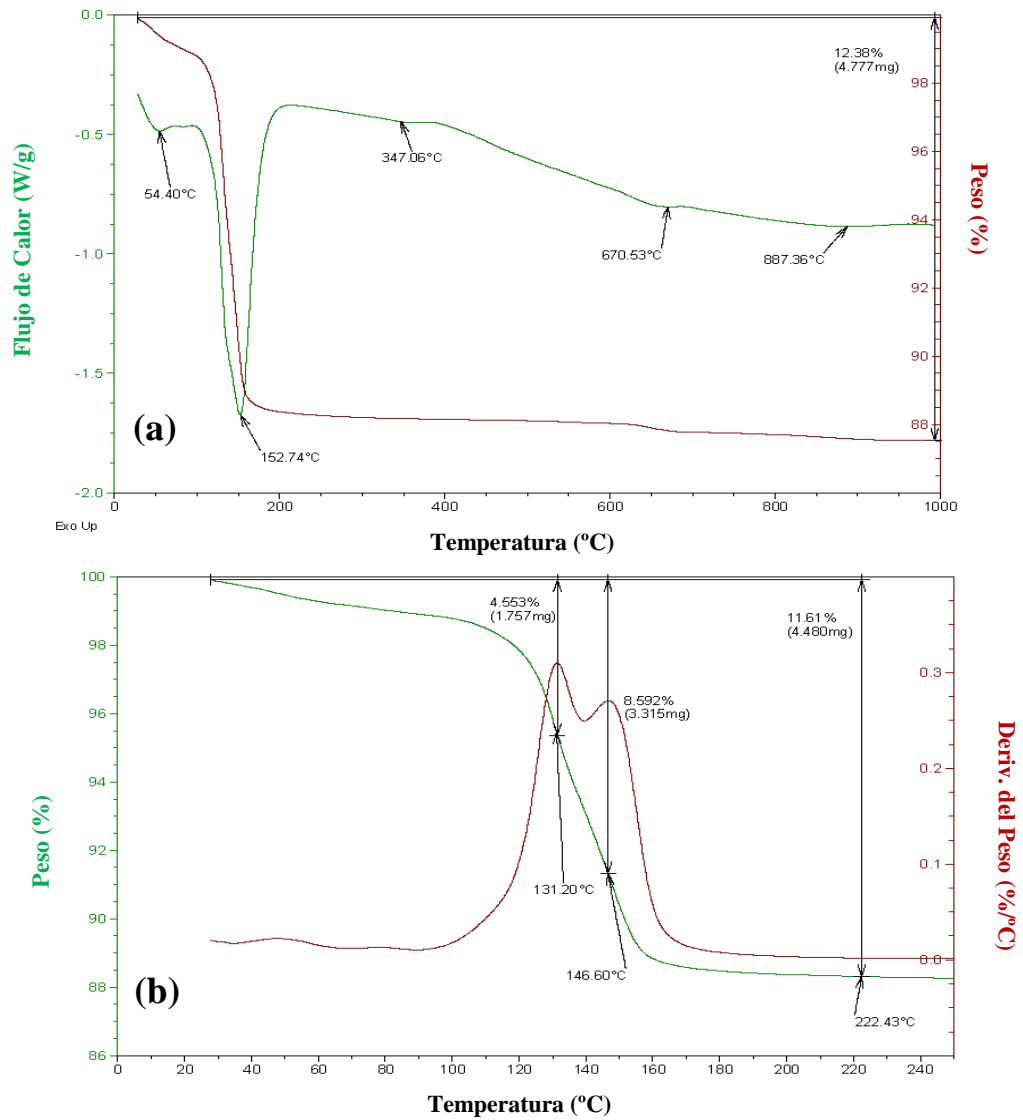


Figura 39.- Gráfico de DSC y ATG: (a) del yeso HHα5, (b) primera derivada de la pérdida de peso del yeso HHα5.

V.2.7.- Distribución Granulométrica de los Yesos HHα5 y de Referencia.

En vista del efecto crítico que tiene la granulometría sobre las otras propiedades del yeso y sus mezclas (Peyton, 1964), el HHα5 fue sometido a un proceso de molienda, con la finalidad de reducir los trozos de material producido a un polvo de granulometría definida, para ello se sometió a diferentes tiempos de molienda (55 minutos, 80 minutos, 100 minutos, 120 minutos y 130 minutos). Las curvas acumulativas obtenidas para los tiempos evaluados se muestran en la Figura 40.

Como se puede observar, la reducción del tamaño del material es rápida ya que a los 55 minutos el 82% del material presentaba un tamaño inferior a 75 μm , pero el 20 % del material aún estaba constituido por partículas de 4 mm de diámetro, por ende se hizo necesario evaluar tiempos mayores de molienda hasta obtener la mayor cantidad de partículas finas partiendo de partículas de 4 mm de diámetro. Esta reducción de tamaño fue posible para un tiempo de molienda de 130 minutos, tiempo en el cual el 96% del material presentaba un diámetro menor a 75 μm . Debido a este resultado se considera que el mejor tiempo de molienda es de 130 minutos, por lo tanto se emplea este tiempo para moler 5 Kg del yeso producido a razón de 400 gr por carga.

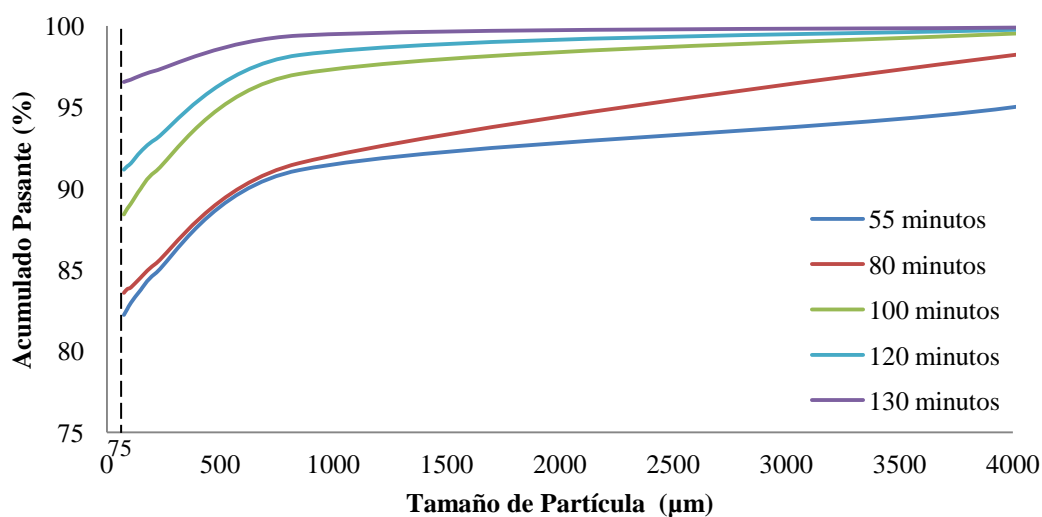


Figura 40.- Curva acumulativa correspondiente a la molienda del yeso HH α 5 para distintos tiempos de molienda.

Mediante la técnica de granulometría láser se determinó la distribución granulométrica de los yesos de referencia (Figura 41), observando que el tamaño de partícula promedio para el YPBTIV es de 18,3 μm , el del YPRTIV es de 28,0 μm , el YPATIII es de 31,1 μm y el YM es de 20,6 μm . Por otra parte, la distribución granulométrica de la fracción de HH α 5 molido por 130 minutos y pasante por la malla N° 200 realizada mediante la misma técnica (Figura 42) evidencia que este hemihidrato está compuesto por tres familias de partículas centradas en 0,8; 14 y 45 μm , presentando un diámetro promedio de 20,7 μm .

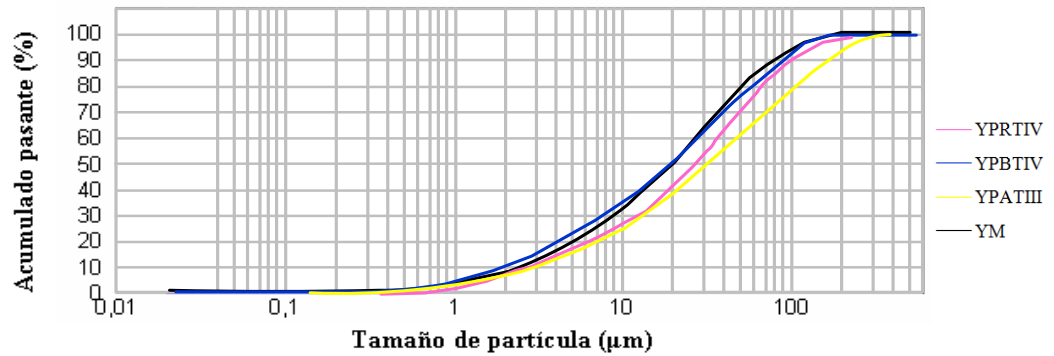


Figura 41.- Distribución granulométrica de los yesos de referencia YPATIII, YPRTIV, YM y YPBTIV.

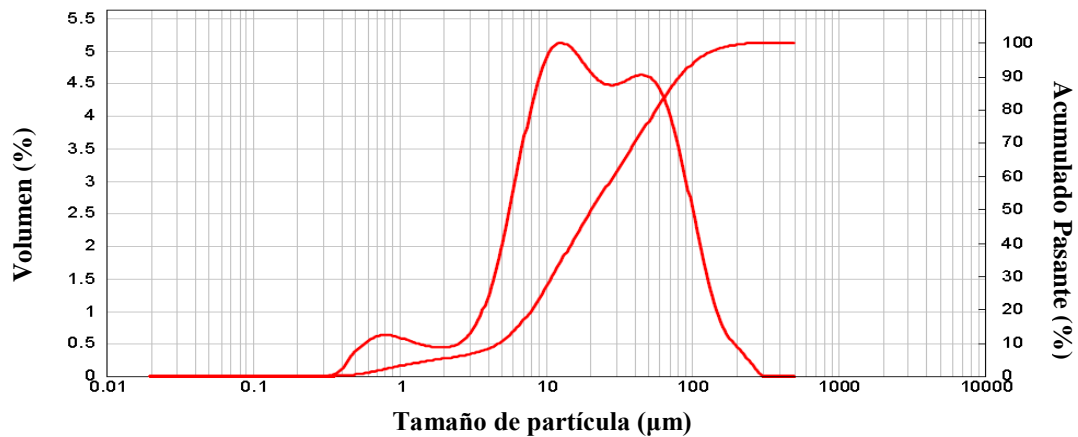


Figura 42.- Distribución granulométrica obtenida mediante granulometría láser de la fracción de HHα5 molida por 130 minutos y pasante por la malla N° 200.

Al comparar el diámetro promedio obtenido para el HHα5 con los yesos de referencia, se aprecia que el diámetro obtenido es cercano al promedio de los yesos de referencia YM y YPBTIV pero es menor al compararlo con los yesos YPRTIV y YPATIII; la similitud de diámetros promedios indica que el yeso producido tiene una granulometría aceptable la cual, en principio permite tener un yeso trabajable.

Finalmente es importante acotar que la presencia de una familia de partículas finas en el yeso HHα5 puede afectar propiedades como el tiempo de fraguado; ya que las partículas más pequeñas presentaran mayor reactividad por tener mayor superficie específica (Morín, 2004).

V.2.8.- Temperatura de Fraguado de los Yesos HH α 5 y de Referencia.

En el gráfico de la Figura 43 se muestra la variación de la temperatura en función del tiempo de las mezclas preparadas de yeso HH α 5 y de los yesos de referencia, para una relación yeso/agua 72/28, bajo condiciones ambientales (temperatura 21 °C y presión 1 atm). Se puede notar que los yesos HH α 5, YPBTIV, YPATIII; YM y YPRTIV alcanzan temperaturas máximas de 35 °C; 37 °C; 35,5 °C; 34,5 °C y 32,5 °C, respectivamente.

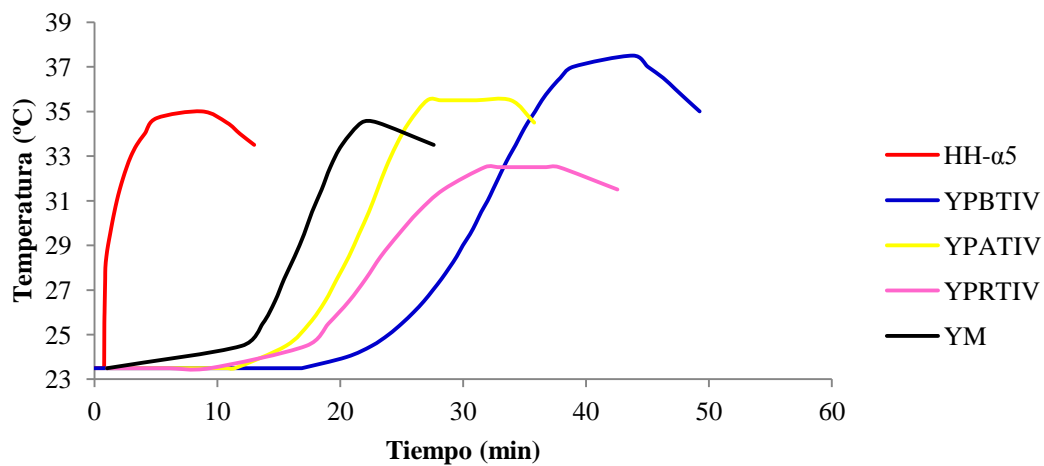


Figura 43.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso obtenido y los de referencia, para una relación yeso/agua 72/28.

Las condiciones bajo las cuales se prepararon las mezclas y/a de los yesos comerciales y el HH α 5 fueron similares, por lo tanto es posible que la diferencia entre las temperaturas máximas de estos yesos se deba a la presencia de distintos aditivos que afectan la solubilidad y a la vez modifican la temperatura de fraguado de los yesos. Cuando se compara el período de inducción del HH α 5 con los yesos de referencia, se observa que prácticamente este período no existe para el HH α 5, lo cual puede ser fundamentalmente consecuencia de dos factores:

1.- Distribución granulométrica del HH α 5, debido a que el material presenta una familia o fracción de partículas muy finas, las cuales poseen una superficie específica mayor, lo que conlleva a una mayor reactividad y por ende un fraguado más rápido.

2.- Composición mineralógica del HH α 5, debido a que este yeso posee cierta cantidad de dihidrato, el cual se pudo haber formado a partir de la reacción del hemihidrato con el agua remanente de los procesos de lavado y secado, lo que conduce a un fraguado más rápido ya que éstos actúan como acelerantes de este proceso.

Los aditivos no solo afectan la temperatura de fraguado, sino que pueden aumentar o disminuir el período de inducción, es por ello que los yesos de referencia en este caso presentan distintos períodos ya que posiblemente contienen partículas de yeso hemihidratado β , el cual actúa como retardador del fraguado. (Hung, 2008)

V.2.9.- Tiempo de Fraguado de los Yesos HH α 5 y de Referencia.

Los tiempos de fraguado obtenidos mediante el ensayo realizado con la aguja de Vicat para los yesos analizados se presentan en la Figura 44. Como se puede observar, los yesos de referencia presentan tiempos de fraguado final comprendidos entre los 16 y 23 minutos, caso contrario ocurre con el HH α 5, el cual presentó un tiempo de fraguado de 2,5 minutos, siendo este el menor tiempo de fraguado obtenido.

Al igual que la temperatura de fraguado, este tiempo puede verse afectado por factores como la distribución granulométrica y las fases mineralógicas del material, pero en este caso la presencia de aditivos en los yesos de referencia son un factor a considerar, ya que estos se añaden para mejorar la trabajabilidad de la mezcla y modificar el tiempo de fraguado. Sin embargo, el tamaño promedio de las partículas es determinante ya que al comparar el HH α 5 con los de referencia, este presenta un tamaño de partícula menor a los comerciales, lo cual está asociado con el aumento de la velocidad de fraguado, debido a que al haber mayor cantidad de partículas finas estas se hidratan con mayor facilidad, confiriendo a la mezcla un endurecimiento más rápido y menos uniforme debido al entrecruzamiento de los cristales de dihidrato precipitados lo que resulta una mezcla menos trabajable y un tiempo de fraguado

menor ya que la solución tenderá a sobresaturarse rápidamente (Lewry, Williamson, 1994).

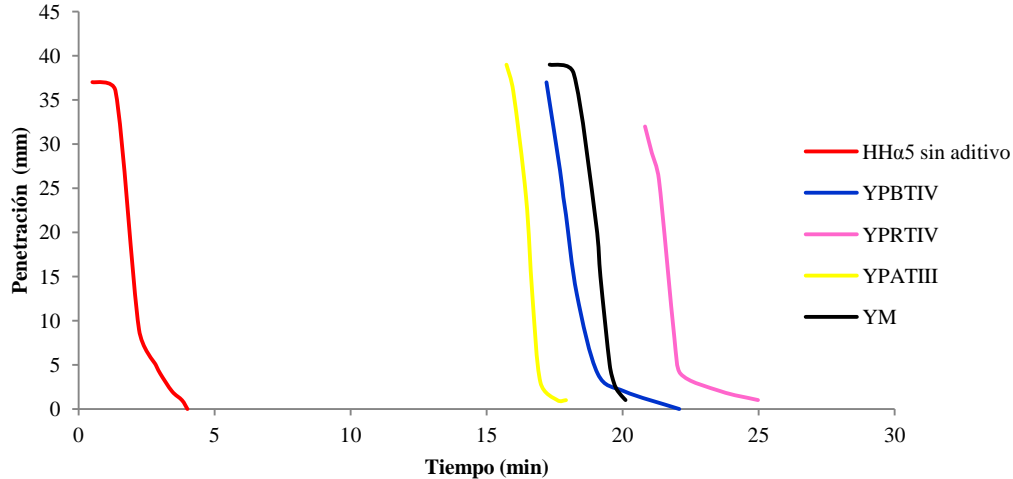


Figura 44.- Velocidad de Fraguado del Yeso HHα5 y los de Referencia, para una relación yeso/agua 72/28.

V.2.10.- Resistencia Mecánica de los Yesos HHα5 y de Referencia.

En la Tabla N° 13 se puede observar la resistencia que presentan tanto los yesos de referencia como el yeso HHα5, siendo este último el que presentó la menor resistencia a la flexión. Sin embargo, según la bibliografía (Arzabe, 1993) el valor de resistencia para el Hemihidrato α es de 6,5 MPa, existiendo una diferencia de 1,5 MPa con respecto al valor obtenido para el HHα5. Esta diferencia en la resistencia mecánica puede estar influenciada por la granulometría del material, ya que esta confirió al yeso un tiempo de inducción menor y un fraguado más rápido, y en consecuencia se produce una retención de burbujas de aire dentro de la muestra trayendo como consecuencia el desarrollo de una macroporosidad dentro del cuerpo fraguado. Adicionalmente, esta menor resistencia también puede deberse a la presencia de dihidrato producto de los procesos de lavado y secado inefficientes, ya que si no se remueve el remanente de solución de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ completamente y el agua de lavado rápidamente, este puede retener el agua, provocando así la formación de dihidratos y por lo tanto afectar la muestra final.

Tabla N° 13.- Resistencia a la flexión en 3 puntos de los yesos HHα5 y los de referencia, para una relación yeso/agua 72/28.

Yeso	Resistencia Mecánica (RM) (MPa)	Diferencia de RM respecto a la RM del HHα5 (%)
HHα5	4,99±0,10	-
YM	8,50±0,10	70,3 (+)
YPATIII	9,30±0,30	86,4 (+)
YPRTIV	11,5±0,40	130,5 (+)
YPBTIV	15,62±0,37	213 (+)

(+): Diferencia por encima del valor reportado para el HHα5

A diferencia del HHα5, los yesos de referencia presentan una resistencia mayor, lo cual puede deberse al proceso de producción, específicamente al control del proceso, a la técnica de lavado y/o a la incorporación de aditivos, ya que la mayoría de los yesos odontológicos son aditivados con la finalidad de elevar su resistencia mecánica, mejorar las propiedades reológicas de la mezcla para facilitar el vaciado de la misma e incrementar el tiempo de fraguado, evitando así la retención de burbujas de aire o la presencia de agua remanente ocluida.

V.3.- ADITIVOS: SELECCIÓN Y ACONDICIONAMIENTO.

Según los resultados de los ensayos de temperatura de fraguado, tiempo de fraguado y resistencia mecánica, se hace necesario modificar estas propiedades con la finalidad de incrementar el período de inducción de las mezclas y/a del HHα5, por ello se utilizaron aditivos retardantes para obtener una mezcla más trabajable. Por otro lado, estas sustancias deben permitir el desarrollo de una mayor resistencia del yeso obtenido. Los aditivos presentados en la Tabla N° 9 (Sección IV.5), fueron seleccionados debido a su disponibilidad, al estado físico en el cual se encontraban, estabilidad al medio ambiente, y al efecto retardante que teóricamente confieren. Todos los aditivos utilizados presentaron un grado de pureza superior al 95 %, y se utilizó leche entera en polvo en lugar de Ácido Láctico.

El acondicionamiento de los aditivos seleccionados se realizó según lo considerado en la Sección IV.4.

V.4.- DOSIFICACIÓN.

Una vez seleccionados y acondicionados los aditivos, se procedió a dosificar el hemihidrato con estas sustancias. Cada una fue agregada en base al peso del yeso seco en polvo sobre una relación yeso/agua 72/28. Cada aditivo fue previamente mezclado manualmente con el polvo de yeso, con objeto de lograr la homogeneidad de la mezcla y no afectar la granulometría del polvo de yeso, con lo cual se garantiza su acción uniforme en toda su masa (Turco, 1996). En la Tabla N° 14 se muestran los aditivos y las dosificaciones empleadas. Debido a la acción efectiva de los aditivos sobre las mezclas yeso/agua y el rango de concentración sugerido, se hace necesario variar la concentración en la cual son añadidos.

Es importante acotar que las condiciones de trabajo (temperatura, presión y humedad) y las condiciones de preparación (espatulado y mezcla) fueron similares para todas las mezclas dosificadas y utilizadas para los ensayos de tiempo de fraguado, resistencia mecánica y temperatura de fraguado.

Tabla N° 14.- Concentración de aditivo utilizado en cada dosificación.

Aditivo	CONCENTRACIÓN (% p/p en base al polvo del yeso HHα5)																
	0,03	0,05	0,07	0,08	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,8	1	2	2,5	4	11	18	33
AB ¹	X		X	X	X	X						X					
AC ²	X	X	X		X			X									
AS ³			X						X			X					
BX ⁴					X				X					X			
CC ⁵					X			X		X				X			
CMC ⁶			X							X		X					
GA ⁷	X		X		X	X						X					
LP ⁸									X			X		X			
PA ⁹															X	X	X
TF ¹⁰		X			X		X			X		X					

¹ AB: Ácido Bórico.

² AC: Ácido Cítrico.

³ AS: Alginato de Sodio.

⁴ BX: Bórax.

⁵ CC: Cloruro de Calcio Dihidratado.

⁶ CMC: Carboximetil Celulosa.

⁷ GA: Goma Arábica.

⁸ LP: Leche en Polvo.

⁹ PA: Yeso Paria Tipo I.

¹⁰ TF: Tripolifosfato de Sodio.

V.4.1.- Temperatura de Fraguado de las Mezclas de Yeso HH α 5 Dosificado.

En esta sección se presenta el efecto de cada uno de los aditivos utilizados sobre las temperaturas de fraguado y períodos de inducción obtenidos para cada dosificación elaborada.

V.4.1.1.- Efecto del Ácido Bórico sobre las Mezclas y/a Dosificadas.

En la Figura 45 se puede observar el efecto del Ácido Bórico (AB) cuando se utiliza como aditivo en diferentes concentraciones. En este caso la temperatura de fraguado no presenta una variación notable. Por el contrario, al utilizar concentraciones diferentes el período de inducción si se ve afectado, en este caso se tiene que para concentraciones mayores a 0,8 % e inferiores a 0,1 %, el AB tiene efecto acelerante disminuyendo el tiempo de inducción, mientras que en concentraciones en el rango de 0,1 % a 0,3 % el AB produce el efecto contrario, es decir, aumenta el tiempo de inducción, corroborándose lo expuesto en la bibliografía, por lo tanto se considera que la mejor mezcla es la contiene 0,1% de AB, ya que presenta el mayor tiempo de inducción (1,5 minutos) y una temperatura máxima de fraguado de 34,5 °C.

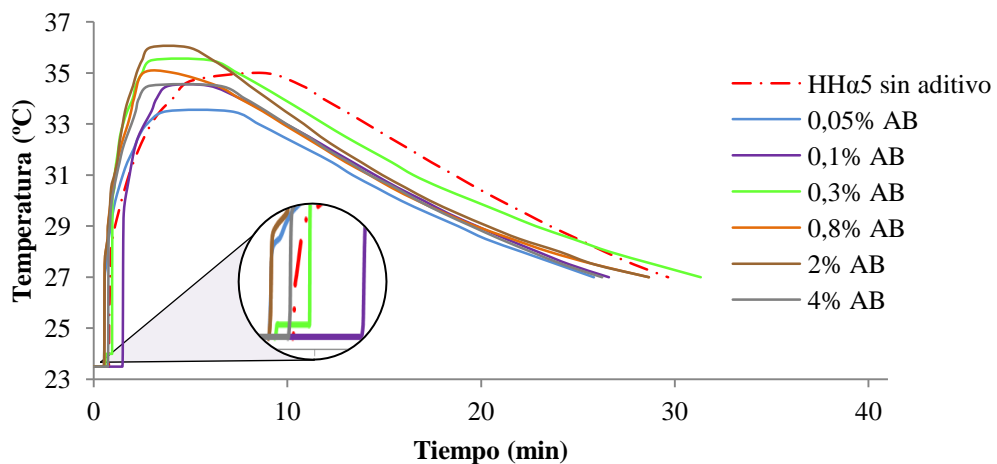


Figura 45.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HH α 5 en presencia de diferentes concentraciones de AB, para una relación yeso/agua 72/28.

V.4.1.2.- Efecto del Ácido Cítrico sobre las Mezclas y/a Dosificadas.

La Figura 46 corresponde a la gráfica de la evolución de la temperatura de fraguado en presencia de diferentes concentraciones de Ácido Cítrico (AC), utilizando una relación yeso/agua 72/28. En esta figura se observa que el período de inducción de las mezclas dosificadas es mayor para todas las concentraciones utilizadas respecto al período de inducción del HH α 5 sin AC (47 segundos), lográndose tiempos de hasta 4 minutos, correspondiente a la dosificación con 0,1% de AC.

Como se puede observar, a mayor porcentaje de AC la temperatura de fraguado es menor, esto es indicativo de que este aditivo no solo actúa como retardador del fraguado sino que puede tener efecto sobre la reactividad de la mezcla, controlando la hidratación de las partículas de hemihidrato y produciendo una compensación entre el calor generado y el calor disipado. Aunque la dosificación con 0,1% de AC presenta el mayor período de inducción también presenta la menor temperatura de todas (27,5 °C), lo cual significa 7,5 °C menos que la temperatura del HH α 5 sin aditivo. En este caso, el tiempo y la temperatura más adecuada son las de la dosificación elaborada con 0,03% de AC (período de inducción de 1 minuto, temperatura de fraguado de 33 °C) debido a que se busca una temperatura similar a la del HH α 5 para garantizar una solubilidad parecida y un período de inducción mayor.

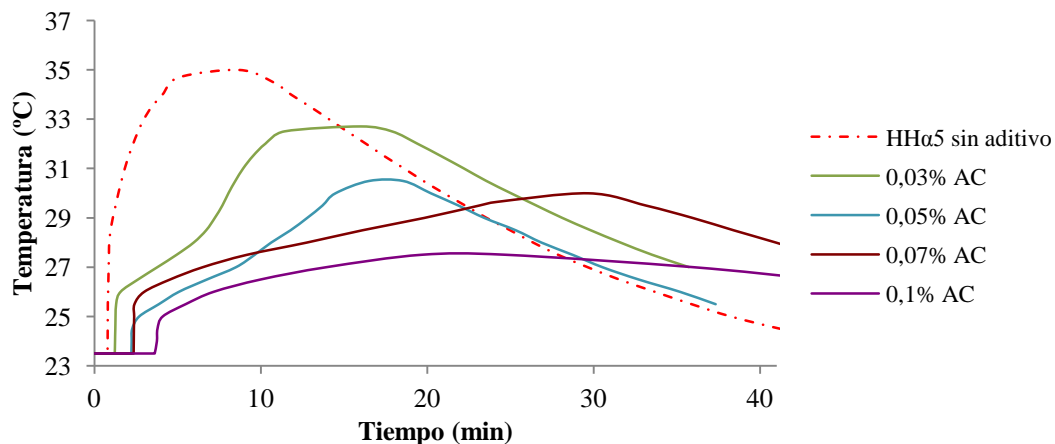


Figura 46.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HH α 5 en presencia de diferentes concentraciones de AC, para una relación yeso/agua 72/28.

V.4.1.3.- Efecto del Alginato de Sodio sobre las Mezclas y/a Dosificadas.

En la Figura 47 se puede observar que, similar al caso del AB, el Alginato de Sodio (AS) tiene un comportamiento dual ya que en concentraciones mayores 0,5 % actúa como acelerador del fraguado y disminuye la temperatura de fraguado a medida que la concentración aumenta, mientras que para concentraciones del orden de los 0,07% actúa como retardador del fraguado y aumenta la temperatura de fraguado, alcanzando valores máximos de 34 °C y 58 segundos para esta concentración, la cual se considera como la mejor para este aditivo bajo las condiciones de trabajo de esta investigación.

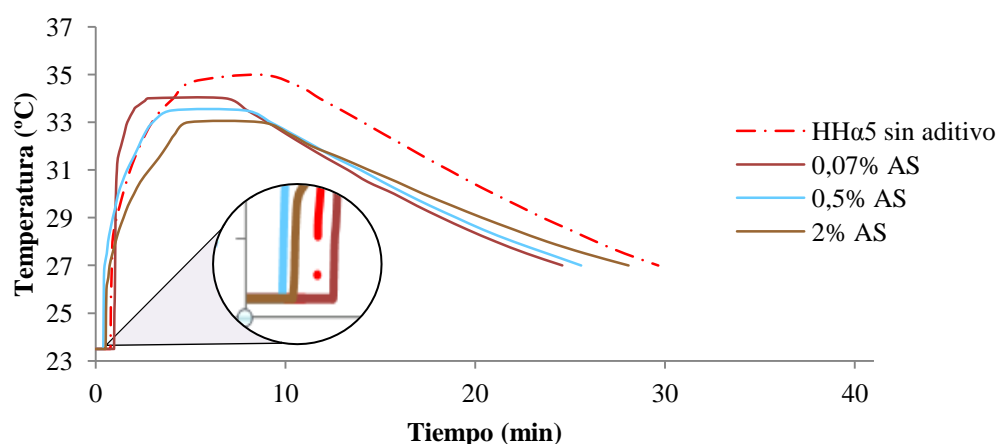


Figura 47.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HHα5 en presencia de diferentes concentraciones de AS, para una relación yeso/agua 72/28.

V.4.1.4.- Efecto del Bórax sobre las Mezclas y/a Dosificadas.

Tal como lo refleja la Figura 48, las mezclas elaboradas con Bórax (BX) presentan la misma tendencia en cuanto a la temperatura de fraguado y período de inducción, ya que al disminuir la concentración aumentará la temperatura y disminuirá el tiempo de inducción. Sin embargo, para todas las concentraciones empleadas el período de inducción fue menor al reportado para el yeso HHα5 sin aditivar, por lo tanto se puede decir que este aditivo tiene un efecto acelerante sobre el fraguado, lo que conlleva a considerar estas mezclas como inadecuadas para el objetivo planteado.

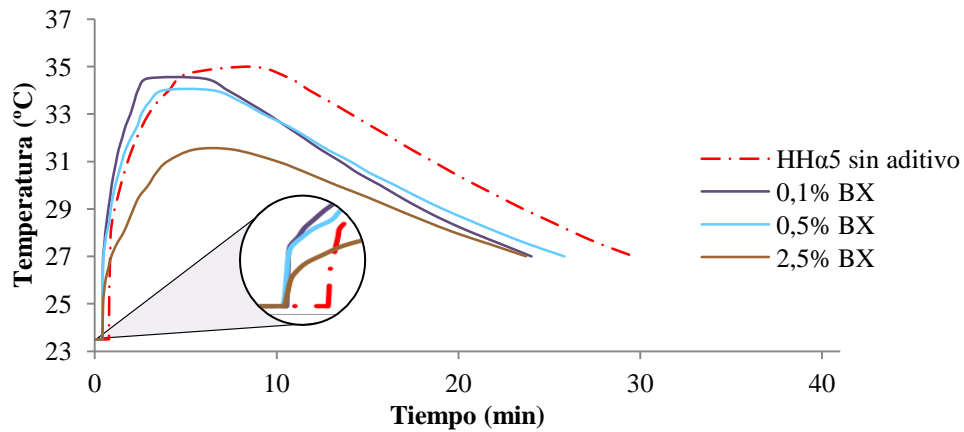


Figura 48.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HHα5 en presencia de diferentes concentraciones de BX, para una relación yeso/agua 72/28.

V.4.1.5.- Efecto del Cloruro de Calcio sobre las Mezclas y/a Dosificadas.

Cuando se utiliza el Cloruro de Calcio (CC) como aditivo, el comportamiento de la temperatura de fraguado sigue la tendencia que se muestra en la Figura 49, para todas las concentraciones empleadas de esta sustancia el período de inducción es menor al que presenta el yeso HHα5 sin aditivar, por lo tanto tal como en el caso del BX, en estas concentraciones el CC actúa como un acelerante y en consecuencia es poco adecuado para los fines que se persiguen. Adicionalmente, es de notar que el tiempo de inducción obtenido es mayor cuando se disminuye la concentración de CC a valores inferiores de 0,1 %, y la temperatura de fraguado aumenta al incrementar la concentración de este aditivo.

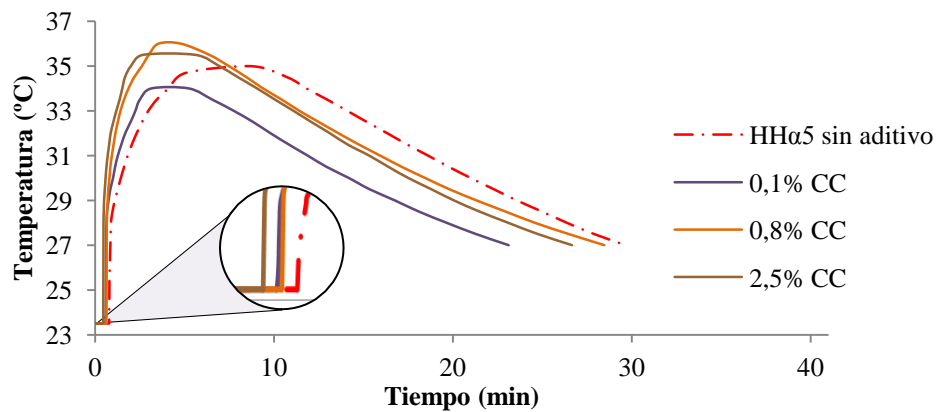


Figura 49.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HHα5 en presencia de diferentes concentraciones de CC, para una relación yeso/agua 72/28.

V.4.1.6.- Efecto de la Carboximetil Celulosa sobre las Mezclas y/a Dosificadas.

En el caso de las mezclas dosificadas con Carboximetil Celulosa (CMC), como se observa en la Figura 50, para ninguna de las concentraciones evaluadas el efecto retardante es significativo, variando solamente la temperatura máxima de fraguado, lo cual puede deberse al efecto de la CMC en la solubilidad del yeso. Para este aditivo se considera que entre las concentraciones evaluadas la mejor es la dosificación realizada con 0,8% de CMC (48 segundos, 28,5 °C), la cual, en todo caso es de poca utilidad.

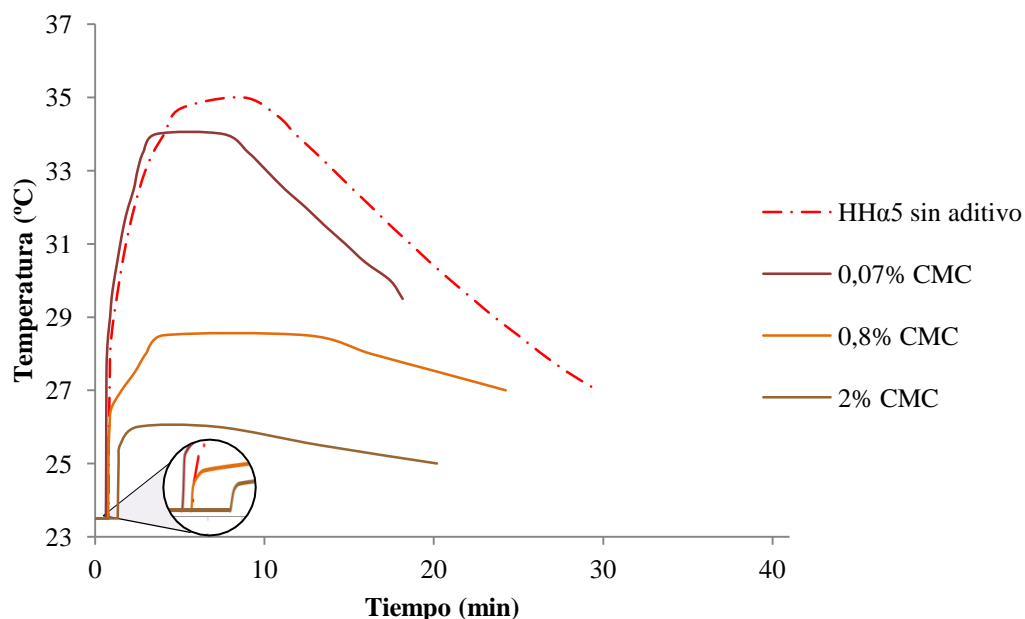


Figura 50.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HHα5 en presencia de diferentes concentraciones de CMC, para una relación yeso/agua 72/28.

V.4.1.7.- Efecto de la Goma Arábica sobre las Mezclas y/a Dosificadas.

En relación al efecto de la Goma Arábica (GA) (Figura 51), se puede observar que para todas las concentraciones utilizadas la temperatura de fraguado no varía significativamente, manteniendo un valor aproximado de 34 °C; un efecto similar

ocurre sobre el período de inducción alcanzando un tiempo máximo de 1 minuto para 1 % de GA, esta concentración se puede considerar como la más conveniente, ya que se logra un período de inducción y una temperatura de fraguado (34 °C).

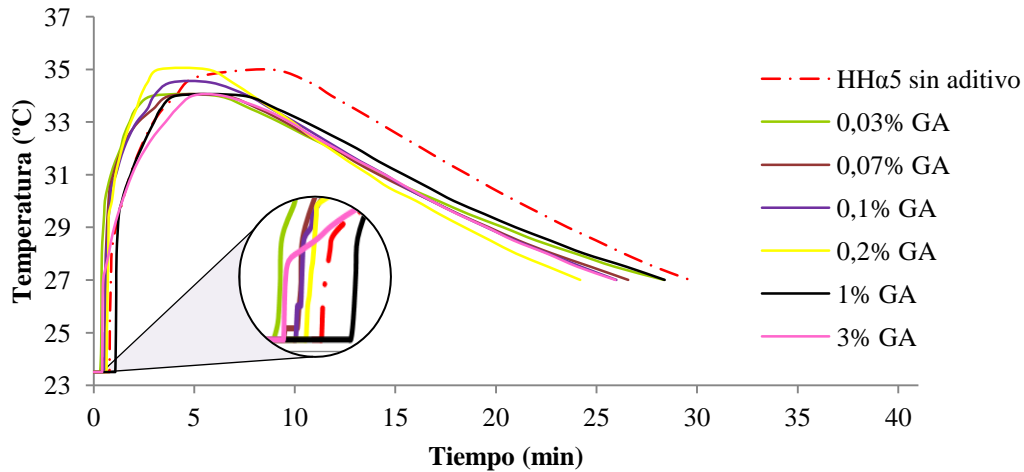


Figura 51.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HHα5 en presencia de diferentes concentraciones de GA, para una relación yeso/agua 72/28.

V.4.1.8.- Efecto de la Leche Entera sobre las Mezclas y/a Dosificadas.

Para este caso, el período de inducción logrado para las mezclas elaboradas con esta sustancia (LP) como aditivo, aumenta al aumentar la concentración como se puede observar en la Figura 52, pero para ninguna de las concentraciones se logra superar el tiempo desarrollado por el HHα5 sin aditivar. En cuanto a las temperaturas, se observa que no es factible trabajar con concentraciones mayores al 2% ya que para estas, luego de transcurrida una hora la mezcla dosificada aún no ha comenzado a fraguar. Debido a lo antes expuesto, se descartan las mezclas elaboradas con leche entera para modificar las propiedades del yeso obtenido.

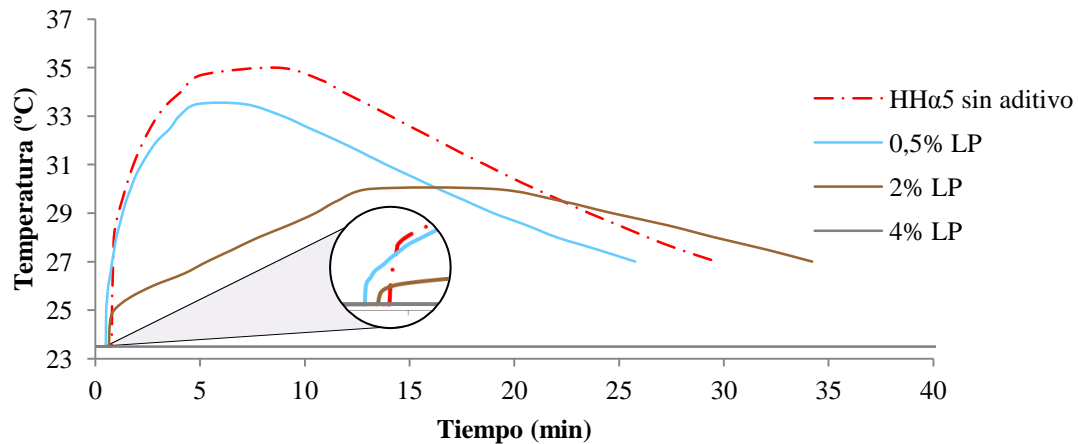


Figura 52.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HHα5 en presencia de diferentes concentraciones de LP, para una relación yeso/agua 72/28.

V.4.1.9.- Efecto del Tripolifosfato de Sodio sobre las Mezclas y/a Dosificadas.

En la Figura 53, se puede observar que las mezclas elaboradas con TF, presentan un comportamiento similar al de las elaboradas con AC, ya que a mayor concentración de aditivo el período de inducción aumenta y la temperatura disminuye, este comportamiento se mantiene hasta concentraciones de 0,1 %, para concentraciones mayores el período de inducción se reduce a medida que se incrementa la concentración al igual que la temperatura. Aunque su efecto retardante parece ser más efectivo que el AC para la misma concentración (0,1 %), la temperatura no se ve afectada presentando temperaturas iguales. Siguiendo las mismas consideraciones expuestas anteriormente, se puede deducir que el mejor tiempo de inducción y temperatura de fraguado se obtiene con la concentración de 0,08% TF.

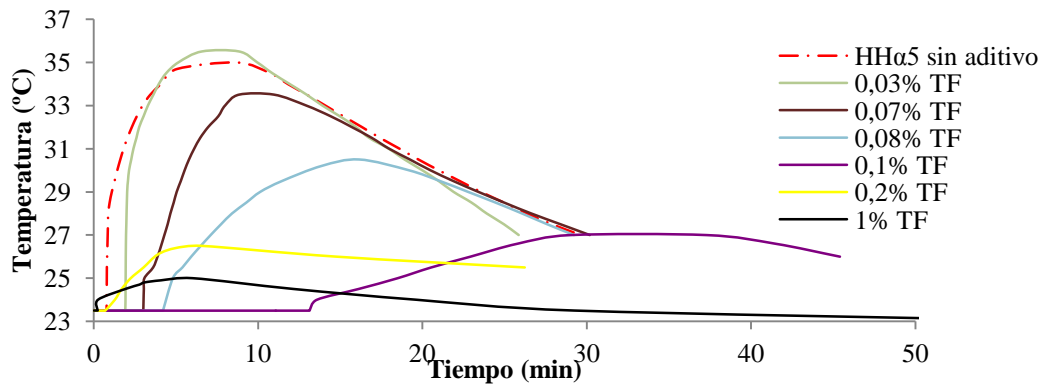


Figura 53.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HHα5 en presencia de diferentes concentraciones de TF, para una relación yeso/agua 72/28.

V.4.1.10.- Efecto del Yeso Paria Tipo I sobre las Mezclas y/a Dosificadas.

Las mezclas preparadas con Yeso Paria Tipo I (PA) se muestran en la Figura 54, como se observa, los tiempos de inducción obtenidos para las diferentes concentraciones empleadas aumentan levemente al incrementarse la concentración al igual que en el caso del CC, en cambio al evaluar las temperaturas de fraguado se nota claramente que esta no se ve afectada por las distintas concentraciones de PA empleadas. En este caso se considera la concentración de 18% como la mejor para dosificar las mezclas.

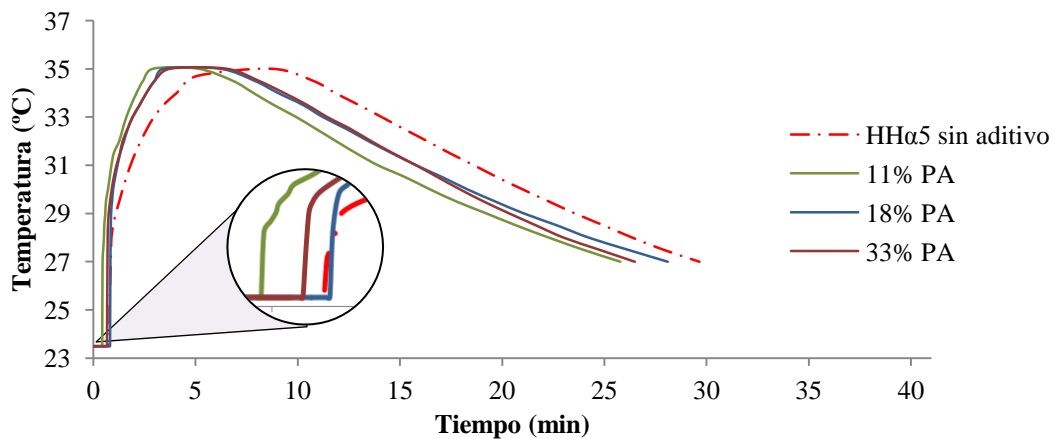


Figura 54.- Variación de la temperatura de fraguado durante la hidratación del yeso HHα5 en presencia de diferentes concentraciones de PA, para una relación yeso/agua 72/28.

La evaluación general de los aditivos empleados permite en primera instancia descartar los aditivos BX, LP y CC por presentar un comportamiento opuesto al requerido. En el caso de las mezclas dosificadas con GA, CMC y PA (Figura 55), presentan períodos de inducción muy cercanos al obtenido por el yeso sin aditivar, por lo cual no se logra una mezcla fluida trabajable, considerándolos aditivos poco efectivos. Por otro lado, se observa que el AB, AC y TF son los aditivos que proporcionan un período de inducción mayor, por lo tanto se considera que estos aditivos son los retardadores de mayor interés si se utilizan en las concentraciones mostradas en la gráfica de la Figura 55, por lo que se consideró evaluar el efecto que producirían estos aditivos cuando se utilizan dos de ellos simultáneamente en una misma mezcla y/a, por lo cual se procedió a preparar mezclas binarias de estos aditivos a partir de sus concentraciones óptimas.

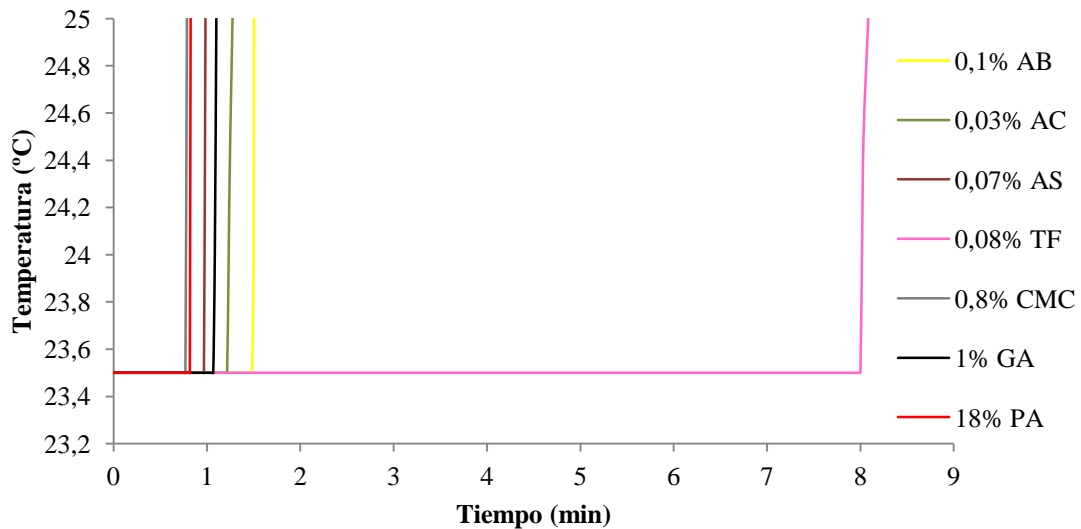


Figura 55.- Período de inducción de las mejores dosificaciones elaboradas con los aditivos seleccionados, para una relación yeso/agua 72/28.

V.4.1.11.- Efecto de las Mezclas Binarias de Aditivos sobre las Mezclas y/a Dosificadas.

A partir de los resultados obtenidos con los diferentes aditivos, resumidos en la Figura 55, se seleccionaron las concentraciones más adecuadas de los aditivos más efectivos como retardantes (0,03% AC; 0,08% TF y 0,1% AB) para elaborar las mezclas de estos, con la finalidad de aprovechar las ventajas que ofrece cada uno, y así evaluar la posibilidad de obtener un producto final con mejores propiedades. Aunque el AS y el CC presentaron períodos de inducción contrario a lo esperado, se añadirán también estos aditivos a las mezclas y/a, ya que según la bibliografía estos confieren mayor resistencia al cuerpo fraguado. En la Tabla N° 15 se presenta un resumen de las mezclas realizadas. Al igual que las primeras mezclas dosificadas cada aditivo es agregado en base al peso del yeso seco en polvo.

Las dosificaciones 0,83 AC/CC y 0,80 AC/CC, presentadas en dicha tabla, no se procesaron ya que el AC en concentraciones mayores a 0,1% reacciona con el HH α 5 generando gases que quedan atrapados en la masa e imposibilitan el fraguado del yeso (Figura 56).

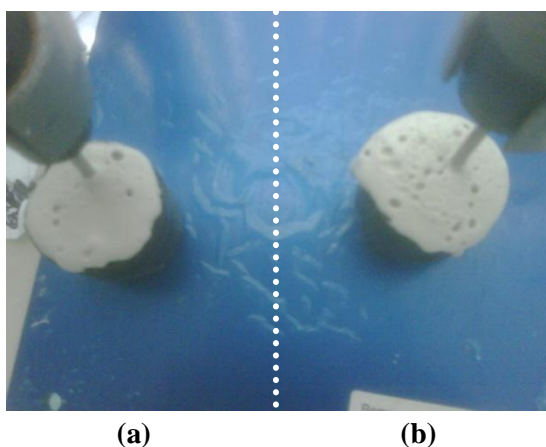


Figura 56.- Aspecto de las probetas fraguadas de las mezclas binarias AC/CC con las relaciones: (a) 0,80 y (b) 0,83.

Tabla N° 15 .- Concentración de aditivos mezclados empleados en cada dosificación.

Dosificación	Aditivo y Concentración (%p/p)												Relación (% / %)	Porcentaje total de aditivo respecto al yeso (%)	
	AB	AC						AS	CC			TF			
	0,1	0,03	0,08	0,1	0,4	0,8	0,07	0,03	0,4	0,8	0,03	0,08			
AB/AC ¹	X	X												3,3	0,13
AB/TF ²	X												X	1,2	0,18
AC/AS ³		X					X							0,4	0,10
		X											X	0,04	0,11
AC/CC ⁴					X				X					1	0,80
						X		X						26,7	0,83
				X									X	0,1	0,9
AC/TF ⁵		X											X	0,4	0,11
			X										X	2,7	0,11
AS/TF ⁶							X						X	0,9	0,15
CC/TF ⁷										X			X	10	0,88

¹ Ácido Bórico / Ácido Cítrico.

² Ácido Bórico / Tripolifosfato de Sodio.

³ Ácido Cítrico / Alginato de Sodio.

⁴ Ácido Cítrico / Cloruro de Calcio Dihidratado.

⁵ Ácido Cítrico / Tripolifosfato de Sodio.

⁶ Alginato de Sodio / Tripolifosfato de Sodio.

⁷ Cloruro de Calcio Dihidratado / Tripolifosfato de Sodio.

En la Figura 57 se puede observar que cuando se combinan el AC y el TF en concentraciones de 0,03% y 0,08% respectivamente, para un porcentaje de aditivo total de 0,11 y una relación de 0,4 % con el yeso HH α 5, la mezcla y/a no fragua aún después de transcurrida una hora, por lo que no es una dosificación factible para mejorar las propiedades del yeso HH α 5. También fueron desestimadas las mezclas de aditivos elaboradas con CC, ya que el endurecimiento de las pastas comenzaba tempranamente y al mezclar el CC con los demás aditivos este se aglomeraba, resultando mezclas difícilmente trabajables, imposibilitando la obtención de una pasta homogénea, lo cual es necesario para obtener un yeso con propiedades uniformes. Sin embargo, es importante acotar que al mezclar este aditivo con otros se observa un incremento en el período de inducción de hasta 1 minuto, lo cual es indicativo que las combinaciones de aditivos pueden variar el efecto acelerante o retardante que tienen sobre el yeso.

Para la combinación del AB y el TF utilizados en la concentración óptima de ambos aditivos (0,1% y 0,08% respectivamente, para un porcentaje total de aditivo de 0,18) se obtiene el mayor período de inducción aceptable (3,5 minutos). El efecto de estas combinaciones binarias sobre el tiempo de inducción obtenido en las mezclas dosificadas puede ordenarse en forma descendente según la siguiente serie:

- 3,5 minutos obtenidos con concentración 0,18 de AB/TF,
- 1 minuto obtenido con concentración 0,11 de AC/TF (relación 2,75),
- 58 segundos obtenidos con concentración 0,15 de AS/TF,
- 55 segundos obtenidos con concentración 0,1 de AC/AS y
- 47 segundos obtenidos con concentración 0,13 de AB/AC.

Por otra parte, se tiene que la máxima temperatura de fraguado registrada para las combinaciones agrupadas en la serie anterior se obtuvo con la concentración 0,13 de AB/AC (34 °C), tal como se muestra en orden descendiente en la siguiente serie:

- 34 °C obtenida con la mezcla binaria de concentración 0,13 de AB/AC,
- 33,5 °C obtenida con la mezcla binaria de concentración 0,1 de AC/AS,
- 32,5 °C obtenida con la mezcla binaria de concentración 0,15 de AS/TF,
- 32 °C obtenida con la mezcla binaria de concentración 0,18 de AB/TF y
- 28 °C obtenida con la mezcla binaria de concentración 0,11 de AC/TF (relación 2,7 %).

Aunque el período de inducción obtenido por la dosificación 0,11 AC/TF (relación 2,7%) es de 1 minuto y el del yeso HH α 5 sin aditivar (Figura 57) es de 47 segundos, la temperatura de 28 °C lograda con esta dosificación es inferior en 7 °C respecto a la temperatura del HH α 5, lo cual puede deberse a la reacción de éstos con el agua, ya que si se considera el caso del AC al éste hidratarse actúa como un moderador del flujo de agua hacia las partículas de hemihidrato de manera que existe una compensación entre el calor generado por la hidratación del hemihidrato y el calor disipado por la mezcla y/a, lo que conlleva a una temperatura menor. Por tal razón y considerando que solo hay 13 segundos de diferencia en el período de inducción, el cual no es suficiente para lograr una mezcla trabajable, la dosificación 0,11 de AC/TF fue desestimada. Resultados similares se obtuvieron con la mezcla dosificada con 0,15 AS/TF, la cual aunque presentaba un tiempo de inducción de 58 segundos el endurecimiento de la mezcla comenzaba antes de poder homogeneizarla, imposibilitando la salida de burbujas de aire contenidas en la pasta.

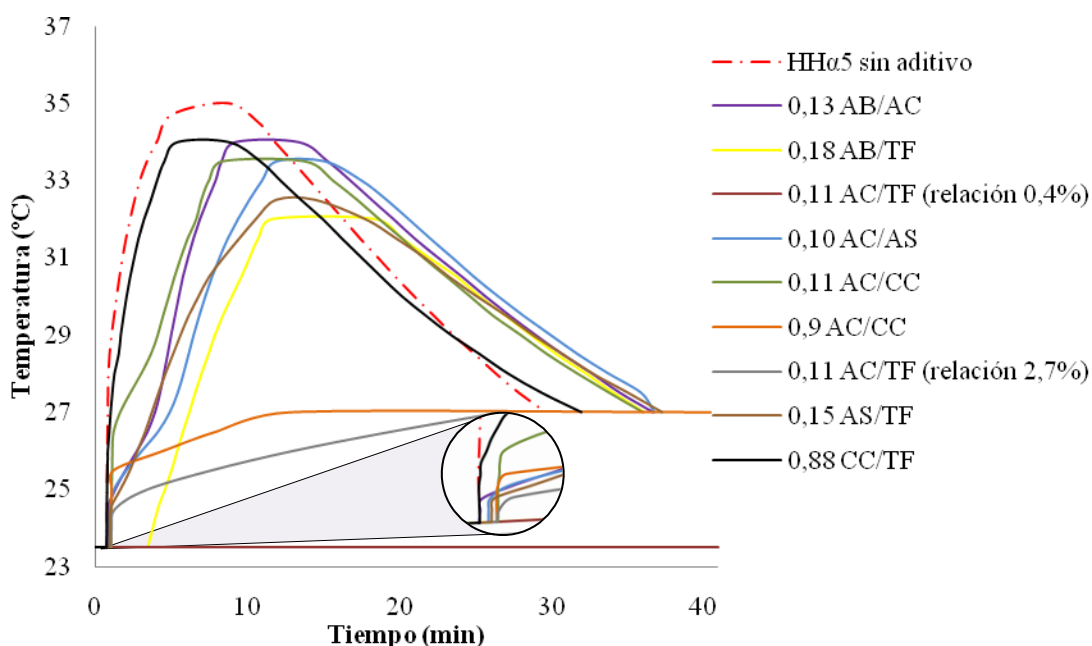


Figura 57.- Variación de la Temperatura de Fraguado de las Dosificaciones Mejoradas, para una relación yeso/agua 72/28.

En resumen y según lo expuesto, se considera que tanto para el caso de los aditivos evaluados de manera individual como para las mezclas binarias de aditivos, las mejores dosificaciones son:

- 0,03% AC,
- 0,08% TF,
- 0,07% AS,
- 0,1% AB,
- 0,10 AC/AS,
- 0,11 AB/TF (relación 1,2%) y
- 0,13 AB/AC.

Las temperaturas de fraguado máximas obtenidas con las mejores dosificaciones tanto de los aditivos individuales como de las mezclas binarias se compararon con las temperaturas obtenidas de los yesos de referencia (Tabla N° 16).

Para el caso de las mezclas dosificadas con aditivos individuales se observa que con la adición de 0,03 % de AC al HH α 5, se logra el mismo valor de temperatura que el YPRTIV, también existe coincidencia de valores para el caso del AB al 0,1 % cuya máxima temperatura coincide con la del YM. En cuanto a la mezcla dosificada con 0,07 % de AS, alcanza un valor cercano al reportado para el YPRTIV y YM, mientras que la mezcla realizada con 0,08 % de TF es la que presenta la temperatura más baja y no presenta coincidencia con las temperaturas de ningún yeso comercial, lo cual puede estar relacionado con la solubilidad del yeso en el agua y el efecto dispersante que tiene este aditivo, ya que el ión sodio se adhiere a la superficie de las partículas de yeso por fuerzas iónicas formando una capa alrededor de ésta, impidiendo así que las moléculas de agua se unan al yeso de manera directa e inmediata, retardando el fraguado y logrando que el calor disipado como en el caso del AC sea mayor, lo que conlleva a una menor temperatura. Este retardo del fraguado se ve reflejado en el período de inducción obtenido para esta dosificación, el cual es mayor que el determinado para el YPRTIV y YPATIII, caso contrario ocurre con la 0,03% AC, 0,1% AB y 0,07% AS las cuales presentan tiempos menores a los alcanzados por los yesos comerciales.

En el caso de las temperaturas máximas de fraguado alcanzadas con las mezclas binarias se tiene que las temperaturas logradas con las concentraciones de 0,13 de AB/AC y la 0,10 de AC/AS son muy cercanas a la reportada por el comercial YPRTIV y YM. La temperatura obtenida por la mezcla 0,18 AB/TF es menor que la obtenida por los yesos de referencia, lo cual puede deberse a la presencia del aditivo TF debido a que si el AB afectara la temperatura de fraguado la mezcla binaria 0,13 AB/AC no lograría alcanzar una temperatura de fraguado mayor, por lo tanto se ratifica que la presencia de TF influye de forma efectiva sobre la temperatura de fraguado lo cual probablemente esté relacionado con el efecto dispersante que posee y la presencia del ión sodio. Para esta dosificación también se obtiene el mayor período de inducción de estas mezclas de aditivos, el cual a diferencia de los tiempos

logrados para las mezclas 0,13 AB/AC y 0,10 AC/AS es mayor que el YPRTIV y YPATIII.

Tabla N° 16.- Temperatura de fraguado y períodos de inducción de las dosificaciones seleccionadas y de los yesos comerciales.

Yeso/Dosificación		Máxima Temperatura de Fraguado (°C)	Período de Inducción (min:s)
Mezclas Elaboradas	0,03 % AC	33	01:13
	0,08 % TF	31	04:13
	0,07 % AS	34	00:58
	0,1% AB	35	01:29
	0,10 AC/AS	34	00:55
	0,18 AB/TF	32	03:30
	0,13 AB/AC	34	00:47
Yesos de Referencia	YPRTIV	33	02:10
	YPATIII	36	01:40
	YPBTIV	37,5	16:52
	YM	35	11:57

V.4.2.- Tiempo de Fraguado de las Mezclas Dosificadas Seleccionadas.

En la Figura 58 se presenta el tiempo de fraguado obtenido para las mezclas y/a dosificadas con los aditivos seleccionados e indicados en la Tabla N° 16, utilizando una relación yeso/agua 72/28.

En primer lugar, puede notarse que la tendencia de las curvas es la típica para este tipo de ensayos, lo cual indica que la penetración de la aguja de Vicat se redujo a medida que transcurrió el tiempo debido a que la mezcla experimentaba el proceso de fraguado. Se puede notar que el menor tiempo de fraguado corresponde a la mezcla con 0,07% AS (2 minutos), y coincide con el tiempo de fraguado del yeso HHα5 sin aditivar. En la serie mostrada a continuación se presentan en orden ascendente, el tiempo de fraguado de las mezclas dosificadas con aditivos individuales:

- 2 minutos obtenidos con la dosificación de 0,07% de AS,
- 4 minutos obtenidos con la dosificación de 0,1% de AB,
- 8 minutos obtenidos con la dosificación de 0,03 % de AC y
- 20 minutos obtenidos con la dosificación de 0,08% de TF.

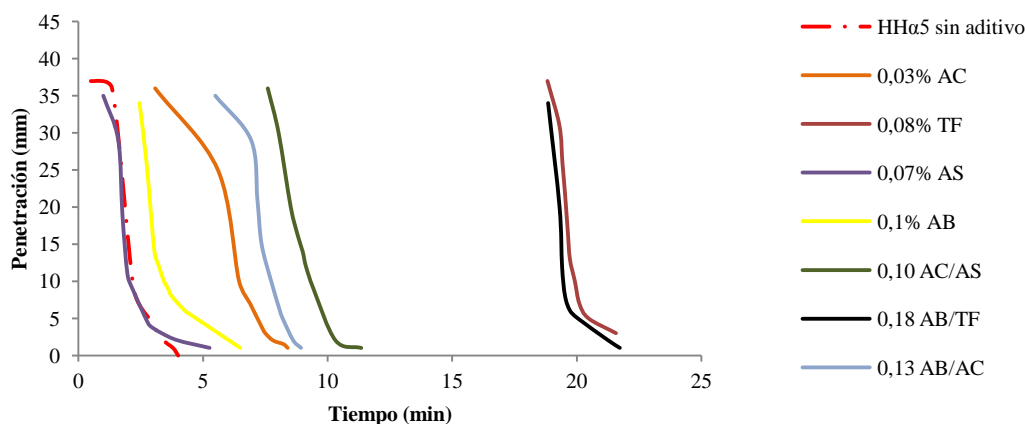


Figura 58.- Tiempo de Fraguado de las mezclas y/a dosificadas con los aditivos seleccionados y sus combinaciones, para una relación yeso/agua 72/28.

Al comparar los tiempos de fraguado obtenidos por las mezclas dosificadas con aditivos individuales y los tiempos de fraguado de los yesos comerciales mostrados en la Tabla N° 17, se observa que el tiempo de fraguado logrado cuando se le agrega 0,08% de TF a la mezcla y/a es similar al tiempo obtenido por todos los yesos de referencia, caso contrario ocurre con las demás dosificaciones individuales, ya que el tiempo obtenido es mucho menor en magnitud que cualquier valor reportado para los yesos de referencia, esto puede deberse no solo a la distribución granulométrica de estos yesos sino al efecto que tienen otros aditivos presentes en el yeso sobre la solubilidad y estabilidad.

Para las mezclas dosificadas con combinaciones de aditivos se tiene en orden ascendente que el tiempo de fraguado sigue la secuencia:

- 9 minutos con la mezcla de 0,13 AB/AC,
- 10 minutos con la mezcla de 0,10 AC/AS y
- 19 minutos con la mezcla de 0,18 AB/TF.

Estos resultados corroboran el efecto retardante de estas combinaciones de aditivos, ya que en todos los casos el tiempo final de fraguado varió con respecto al yeso HHα5 sin aditivar. Sin embargo, al comparar el tiempo de fraguado de las mezclas dosificadas con los yesos de referencia (Tabla N° 17), se puede notar que con una concentración de 0,18 de AB/TF se logran valores similares a los de yesos tipo YM, YPBTIV y YPRTIV, y prácticamente igual al que se logra con una concentración de 0,08 % de TF.

Tabla N° 17.- Tiempo de fraguado de las dosificaciones seleccionadas y de los yesos comerciales de referencia.

Yeso / Dosificación		Tiempo de Fraguado (min)
Mezclas Elaboradas	0,03% AC	8
	0,08% TF	20
	0,07% AS	2
	0,1% AB	4
	0,10 AC/AS	10
	0,18 AB/TF	19
	0,13 AB/AC	9
Yesos Comerciales de Referencia	YPRTIV	21
	YPATIII	16
	YPBTIV	18
	YM	19

V.4.3.- Resistencia a la Flexión en 3 Puntos de las Mezclas y/a con las Dosificaciones Seleccionadas.

En la Tabla N° 18 se presentan los valores de resistencia mecánica obtenidos a partir de los ensayos de resistencia a la flexión en tres puntos para las 7 mezclas dosificadas consideradas como las más prometedoras. Utilizando una relación yeso/agua 72/28 para la elaboración de las probetas sometidas a dicho ensayo.

Tabla N° 18.- Resistencia a la flexión en 3 puntos de las mezclas y/a dosificadas seleccionadas, para una relación y/a 72/28.

Mezclas y/a Dosificadas	Resistencia (MPa)	Diferencia de RM respecto a la RM del HHα5 (%)
0,03% AC	4,75±0,14	4,8 (-)
0,07% AS	4,86±0,12	2,6 (-)
0,08% TF	5,99±0,29	20 (+)
0,1% AB	4,01±0,27	19,6 (-)
0,10 AC/AS	5,84±0,21	17 (+)
0,18 AB/TF	5,83±0,24	16,8 (+)
0,13 AB/AC	6,13±0,32	22,8 (+)

(+): Diferencia por encima del valor reportado para el HHα5.

(-): Diferencia por debajo del valor reportado para el HHα5.

Como se puede observar en la tabla anterior, las mezclas dosificadas con aditivos individuales con excepción de la 0,08 % TF presentan una resistencia menor a la obtenida por el yeso HHα5 sin aditivar ($4,99 \pm 0,10$ MPa), siendo la mezcla con 0,1 % de AB la que presentó la menor resistencia de todas y con 0,08 % de TF se logró la mayor resistencia. Aunque el AS fue escogido por su habilidad para conferir dureza de penetración al material, se observa que en la concentración en la cual se utilizó no aumenta la resistencia del yeso sin aditivar, debido a esto el AS no puede ser considerado como una sustancia modificadora de la resistencia de este hemihidrato. Por lo tanto, para los fines que se persiguen en este trabajo, el hecho de obtener una menor resistencia que la del yeso base (HHα5) hace que las dosificaciones sean desestimadas, en consecuencia las mezclas 0,03 % AC, 0,1 % AB y 0,07% AS son inadecuadas para modificar las propiedades del yeso HHα5.

Para las mezclas y/a dosificadas con las combinaciones binarias de aditivos, se advierte que el valor más alto de resistencia ($6,13 \pm 0,32$ MPa) se obtiene con la dosificación de 0,13 % de AB/AC, el cual es bastante próximo al valor 6,5 MPa reportado en la bibliografía (Peyton, 1964). Valores similares se obtuvieron con las dosificaciones 0,10 AC/AS y 0,18 AB/TF. En consecuencia, se evidencia nuevamente

que la mezcla de aditivos contribuye positivamente a mejorar la resistencia del yeso estudiado.

Por último, cuando se comparan los valores de resistencia mecánica logrados por todas las mezclas dosificadas (aditivos individuales y mezclas binarias de aditivos, Tabla N° 18) con las resistencias alcanzadas por los yesos comerciales (Tabla N° 13), se observa que los valores obtenidos por las mezclas dosificadas aún son bastante más bajos que los valores alcanzados con los yesos comerciales, lo cual puede deberse a los aditivos que contengan los yesos de referencia, su distribución granulométrica o la ausencia de aglomerados y/o aire remanente ocluido en los cuerpos fraguados elaborados con estos yesos.

En la Tabla N° 19 se muestra un resumen de los valores obtenidos mediante las caracterizaciones realizadas a las mezclas y/a dosificadas seleccionadas.

Tabla N° 19.- Resumen de los ensayos de caracterización realizados a las mezclas y/a dosificadas seleccionadas.

Ensayo Realizado	Mezcla Dosificada			
	0,08 % TF	0,13 AB/AC	0,10 AC/AS	0,18 AB/TF
Tiempo de Fraguado (min)	20	9	10	19
Resistencia Mecánica (MPa)	5,99 ± 0,29	6,13 ± 0,32	5,84 ± 0,21	5,83 ± 0,24
Temperatura de Fraguado (°C)	30,5	34	33	32
Período de Inducción	4,22 min.	47 seg.	55 seg.	3,5 min.

El análisis de la tabla anterior, sugiere que las mezclas dosificadas con 0,18 AB/TF y 0,10 AC/AS, aunque presentan valores de resistencia próximos a los reportados en la bibliografía son ligeramente más bajos a los obtenidos por las 0,08 % TF y 0,13 AB/AC los cuales son prácticamente iguales a los señalados por Peyton (1964). En cuanto a la temperatura de fraguado las dosificaciones realizadas con las concentraciones 0,13% de AB/AC y 0,10 % de AC/AS presentan las más altas temperaturas y el menor período de inducción, caso contrario ocurre con las dosificaciones 0,08 % TF y 0,18 AB/TF que presentan una baja temperatura de

fraguado y un período de inducción prolongado, lo cual es corroborado por el tiempo de fraguado ya que es mayor para estas últimas dosificaciones y menor para las dosificaciones 0,13 AB/AC y 0,10 AC/AS.

Según lo expuesto anteriormente se consideran las dosificaciones 0,08 % de TF y 0,18 % de AB/TF como las mejores dosificaciones obtenidas para la modificación de las propiedades del yeso HH α 5. Aunque, si bien los valores obtenidos para estas dosificaciones en todos los ensayos de caracterización son muy similares, desde el punto de vista práctico es más recomendable incluir menos variables al proceso, es decir, trabajar con un solo aditivo en vez de con una mezcla de ellos, lo cual conlleva a una reducción de costos y a un proceso más sencillo. Sin embargo, las otras mezclas no son desestimables ya que probablemente puedan ser mejoradas y considerarse como alternativas para modificar las propiedades del yeso HH α 5 obtenido.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones más relevantes de la modificación de las propiedades del yeso alfa producido con materia prima nacional mediante el uso de aditivos.

VI.1.- CONCLUSIONES.

- El yeso natural proveniente de El Morrito, Edo. Guárico utilizado como materia prima se considera un material de alta pureza ya que el difractograma obtenido para este no revela la presencia de otras fases, y el análisis químico reporta 98,65% de pureza, lo cual también fue corroborado por el ensayo de calorimetría diferencial de barrido y el análisis termogravimétrico.
- La densidad real de la muestra de yeso natural fue de $2,33 \text{ g/cm}^3$, y un valor de dureza aproximada de 2 en la escala de Mohs, coincidiendo con los valores reportados por la bibliografía.
- Se considera el TTR3 junto con el Montaje Experimental “C” y la mezcla M5 como las condiciones óptimas para la obtención del hemihidrato α , ya que se obtiene un yeso hemihidratado con un tamaño de cristal del orden de las $30 \mu\text{m}$ de longitud y diámetro de $20 \mu\text{m}$, con una tendencia hexagonal marcada y una estructura cristalina compacta, sin presencia de otras fases cristalinas.
- Se logró obtener un $\text{HH}\alpha$ con un valor de densidad real de $2,82 \text{ g/cm}^3$, valor que se encuentra en el orden del valor reportada en la bibliografía.
- El patrón de difracción del yeso $\text{HH}\alpha_5$ obtenido coincide totalmente con el patrón del yeso de referencia YPATIII, lo que implica una transformación total del gypsum en hemihidrato, bajo las condiciones de trabajo establecidas.

- Los ensayos de calorimetría diferencial y análisis termogravimétrico corroboraron la presencia de partículas dihidratadas en el HH α 5, resultado que justifica la pérdida al fuego de 11,86% reportada por el análisis químico.
- El mejor tiempo de molienda para las condiciones de trabajo es de 130 minutos, obteniéndose un material compuesto por tres familias de partículas centradas en 0,8; 1,4 y 45 μm , y un tamaño promedio de 20,7 μm , similar al del yeso de referencia YM.
- La máxima temperatura de fraguado lograda por el HH α 5 sin aditivar es de 34,5 °C, la cual es similar a las obtenidas para los yesos comerciales, mientras que el período de inducción obtenido fue de 47 segundos, el cual es muy bajo respecto a los períodos obtenidos para los yesos comerciales.
- El tiempo de fraguado obtenido por el HH α 5 es de 2,5 minutos, el cual presenta una diferencia aproximada de 12 minutos con respecto al tiempo obtenido para los yesos de referencia.
- La resistencia mecánica del HH α 5 fue de $4,99 \pm 0,10$ MPa, presentando 1,5 MPa menos respecto al valor reportado en la bibliografía, y muy por debajo de los valores determinados para los yesos de referencia.
- El ácido cítrico, ácido bórico, alginato de sodio, bórax, cloruro de calcio, carboximetil celulosa, goma arábica, leche entera, tripolifosfato de sodio y el yeso paria tipo I, fueron seleccionados como los aditivos que permiten modificar las propiedades requeridas del yeso y poseen un efecto retardante sobre el tiempo de fraguado.
- Las mejores temperaturas de fraguado de las mezclas y/a dosificadas se obtuvieron con las mezclas binarias de 0,10 AC/AS y 0,13 AB/AC.
- Los mejores tiempos de fraguado y períodos de inducción se obtuvieron con las dosificaciones de 0,08 % de TF y 0,18 de AB/TF.

- El valor de resistencia mecánica obtenido por la mezcla dosificada 0,13 AB/AC es el más cercana al valor reportado en la bibliografía.
- Se considera el Tripolofosfato de Sodio en una concentración de 0,08% respecto al peso del yeso hemihidratado en polvo, como la dosificación más recomendable para modificar las propiedades del yeso hemihidratado α obtenido a partir de materia prima nacional.
- Se logró obtener un yeso modificado con características similares a un yeso alfa comercial.

VI.2.- RECOMENDACIONES.

- Se recomienda llevar a cabo la producción de hemihidrato alfa utilizando un controlador PID que permita realizar programas de calentamiento, logrando así un mejor control del proceso de obtención del hemihidrato α .
- Se sugiere variar la concentración de los ácidos orgánicos en la etapa de producción del hemihidrato α .
- Se recomienda utilizar el TTR3 como tratamiento térmico y el montaje experimental “D” para la producción del hemihidrato α cuando se utiliza el ácido cítrico como aditivo.
- Se sugiere optimizar el proceso de lavado y secado del yeso para evitar residuos de compuesto o agua remanente en el yeso lo cual influye en la composición y demás propiedades del yeso obtenido.
- Se recomienda variar la granulometría del material obtenido (HH α 5) con la finalidad de aumentar el período de inducción, tiempo de fraguado y disminuir los aglomerados en el polvo del yeso obtenido.

- Se recomienda variar las concentraciones de los aditivos seleccionados, con la finalidad de mejorar las propiedades del yeso obtenido.
- Sería interesante explorar la posibilidad de analizar la composición de los yesos de referencia, para detectar los aditivos empleados y probarlos en el HHα obtenido.

BIBLIOGRAFÍA

Anderson J.N. (1976). *Applied Dental Materials*, 5ta. ed. Londres. Blackwell Scientific Publications. 178p.

Arias T., Ricaurte M. (2010). Obtención del Yeso α en Autoclave en Presencia de Sales a partir de Materia Prima Nacional. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.

Arredondo F. (1966). *Estudio de Materiales: El Yeso*, 4ta ed. Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento. Madrid. 7-8:25-29p.

Arzabe J. (1993). Preparación y Caracterización de Materiales de Yeso Aditivados con Alumbre, Carboximetil Celulosa, Arena Silicea y Talco. Tesis de Grado. Universidad Mayor de San Simón. Bolivia.

ASTM. Standard Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieves. Designación E11-09e1.

ASTM. Standard Test Methods for Physical Testing of Gypsum, Gypsum Plasters and Gypsum Concrete. Designación C472-99(2009).

Bushuev N.N., Borisov V.M. (1982). X-ray Diffraction Investigation of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67 \text{H}_2\text{O}$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, XXVII(27):341.

COVENIN. Cedazos de Ensayos. Designación 254:1998.

COVENIN. Cemento Portland. Determinación del Tiempo de Fraguado por la Aguja de Vicat. Designación 493:1992.

Goto M., Molony B., Ridge M.J., West G.W. (1966). The Forms of Calcium Sulphate Hemihydrate. *Australian Journal of Chemistry*, XIX(19):313.

Hung Y. (2008). Producción de Yeso Alfa a partir de Materia Prima Nacional. Informe final de cursos en cooperación, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas.

Juliá J. (1989). El Yeso y sus Usos. Revista Oficial del Colegio de Constructores Civiles de Chile, I(1):2.

Klimchouk A. (1996). The Disolution and Conversion of Gypsum and Anhydrite. International Journal of Speology, XXV(25):3-4:21-46.

Klus D.(2009). Process for Producing Alpha-Hemihydrate Gypsum. Georgia-Pacific Gypsum Llc. Patent Number: 20090208392.

Kuzel H.J., Hauner M. (1987). Chemische und Kristallographische Eigenschaften von Calcium Sulfat-Halbhydrat und Anhydrit III. Zement-Kalk-Gips, XL(40):628.

Lewry A.J., Williamson J. (1994). The SetTRngs of Gypsum Plaster. Part II: The Development of Microstructure and Strength. Journal of Materials Science, XXIX(29):5524-5528.

Mikhail R.Sh., Malek R.I.A. (1971). Microstructure of Hardened Gypsum Pastes. Journal Applied Chemistry and Biotechnology, XXI(21):277-282.

Millán A. (2011). Estudio de las Causas del Deterioro de Moldes de Yeso Elaborados con Yeso Paria Tipo VII y su Relación con la Teoría del Procesamiento Coloidal. Trabajo de Presentado para Ascender a la Categoría de Profesor Asociado. Instituto Universitario Tecnológico Dr. Federico Rivero Palacios. Departamento de Tecnología de Materiales. Los Salias.

Morín G. (2004). Estudio Comparativo entre Dos Tipos de Yesos Utilizados para el Conformado de Piezas Sanitarias. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.

O'Brien W., Ryge G. (2002). Dental Materials and their Selection, 3era ed. Illinois. Quintessence Publishing. 569p.

Peyton F. (1964). Materiales Dentales Restauradores, 1era ed. Argentina. Mundi. 535p.

Ridge M.J. (1960). Mechanism of SetTRngs of Gypsum Plaster. *Reviews of Pure and Applied Chemistry*, X(10):243.

Ridge M.J., Surkevicius H., (1962). Influence of Some Conditions of Calcination on the Reactivity of Calcium Sulphate Hemihydrate. *Journal of Applied Chemistry*, XII(12):425-432.

Singh N.B., Middendorf B. (2007). Calcium Sulphate Hemihydrate Hydration Leading to Gypsum Crystallization. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, LVII(57):57-77.

Turco T. (1996). *Il Gesso. Lavorazione Trasformazione Impieghi*, 2ed. Milano. Ulrico Hoepli. 609p.

APÉNDICES
APÉNDICE I: Cálculo de la densidad mediante picnometría.

Para determinar la densidad utilizando el picnómetro, inicialmente se pesa el picnómetro vacío (m_1), luego se llena con la muestra hasta aproximadamente $\frac{1}{4}$ de su capacidad y se pesa (m_2). Se conecta el tubo capilar del picnómetro al tubo de goma y este último se introduce en un vaso de precipitado el cual contiene etanol. Este sistema se introduce en una cámara de vacío y se lleva a cabo la desaireación de la muestra, haciendo vacío por 5 minutos. Transcurridos este tiempo se corta el vacío y se abre lentamente la entrada de aire de la cámara, así el picnómetro se llena de etanol. Se saca el picnómetro y se pesa (m_3), se apunta la temperatura del etanol (T_1), se lava el picnómetro, se enrasa con etanol, se pesa (m_4) y se apunta la temperatura del etanol (T_2), este procedimiento se repite tres veces para cada muestra.

Para obtener la densidad (ρ) de la muestra es necesario aplicar la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{\frac{m_2 - m_1}{\rho_2}}{\frac{m_4 - m_1}{\rho_1}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde,

ρ_2 : Densidad del etanol a la T_2 .

ρ_1 : Densidad del etanol a la T_1 .

La temperatura durante el ensayo se mantuvo constante, por lo tanto:

$$T_2 = T_1$$

Lo cual implica que,

$$\rho_2 = \rho_1$$

Por lo tanto, la Ecuación 1 se convierte en:

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1) \cdot \rho_1}{m_4 - m_3 + m_2 - m_1} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Por ejemplo, se dan los siguientes valores obtenidos del ensayo de densidad mediante picnometría para el yeso HHα5:

$$m_1 = 50,00 \text{ g} \qquad m_3 = 6,03 \text{ g} \qquad \rho_1 = 0,7886 \text{ g/cm}^3$$

$$m_2 = 6,03 \text{ g} \qquad m_4 = 6,03 \text{ g}$$

Sustituyendo los valores en la Ecuación 2, se tiene:

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1) \cdot \rho_1}{m_4 - m_3 + m_2 - m_1} = \frac{(18,0106 - 16,5056) \cdot 0,7886}{24,4576 - 25,5276 + 18,0106 - 16,5056} = 2,7265 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

APÉNDICE II: Estimación del módulo de rotura mediante el ensayo de flexión de tres puntos

A continuación se presenta la relación entre la carga de rotura y las dimensiones de la probeta para calcular el módulo de rotura (MR):

$$MR = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot w \cdot h^2} \qquad \text{(Ecuación 3)}$$

Donde,

F: Carga aplicada de rotura.

L: Distancia entre los apoyos de la probeta.

w: Ancho de la probeta.

h: Altura de la probeta.

Para una de las probetas de HHα5 elaborada con una relación yeso/agua de 72/28 se tiene:

$$F = 81 \text{ kgf} \qquad L = 8,000 \text{ cm}$$

$$h = 2,524 \text{ cm} \qquad w = 2,551 \text{ cm}$$

De esta manera:

$$MR = \frac{3FL}{2wh^2} = \frac{3 \times 95N \times 0,08m}{2 \times 0,012m \times (0,014m)^2} = 4846939Pa = 4,85MPa$$

ANEXOS

ANEXO I: Difractogramas de la materia prima, los yesos obtenidos y los yesos odontológicos comerciales.

A continuación, se muestran los valores obtenidos del ensayo de difracción de rayos X de la materia prima, los yesos obtenidos y los yesos odontológicos comerciales:

Tabla N° 1.- Valores obtenidos del ensayo de difracción de rayos X de la muestra de yeso natural El Morrito.

2θ	Intensidad relativa (%)	2θ	Intensidad relativa (%)
11,59°	100	47,84°	12
20,68°	20	50,31°	9
23,32°	31	56,67°	8
29,05°	33	-	-

Tabla N° 2.- Valores obtenidos del ensayo de difracción de rayos X de la muestra de HH α 1.

2θ	Intensidad relativa (counts)	2θ	Intensidad relativa (counts)
15,05°	683,594	32,07°	214,844
25,97°	825,195	47,78°	73,242
30,03°	1596,68	49,53°	302,734

Tabla N° 3.- Valores obtenidos del ensayo de difracción de rayos X de la muestra de HH α 2.

2θ	Intensidad relativa (counts)	2θ	Intensidad relativa (counts)
15°	737,305	32,07°	214,844
25,91°	815,43	47,75°	78,125
29,98°	1357,422	49,5°	234,375

Tabla N° 4.- Valores obtenidos del ensayo de difracción de rayos X de la muestra de HH α 3.

2θ	Intensidad relativa (counts)	2θ	Intensidad relativa (counts)
14,82°	883,789	31,94°	214,844
25,76°	927,734	47,65°	112,305
29,83°	1884,766	49,39°	263,672

Tabla N° 5.- Valores obtenidos del ensayo de difracción de rayos X de la muestra de HH α 4.

2θ	Intensidad relativa (counts)	2θ	Intensidad relativa (counts)
14,92°	761,719	32,06°	297,852
25,85°	595,703	47,69°	63,359
29,92°	1635,742	49,51°	273,437

Tabla N° 6.- Valores obtenidos del ensayo de difracción de rayos X de la muestra de HH α 5.

2θ	Intensidad relativa (counts)	2θ	Intensidad relativa (counts)
14,9°	1484,375	31,98°	161,133
25,76°	664,531	48,47°	166,016
29,88°	3012,695	49,37°	24,414

Tabla N° 7.- Valores obtenidos del ensayo de difracción de rayos X de la muestra de HH α 6.

2θ	Intensidad relativa (counts)	2θ	Intensidad relativa (counts)
14,97°	161,133	29,58°	53,711
23,16°	68,359	47,98°	29,297
26,19°	1123,047	49,26°	102,539

Tabla N° 8.- Valores obtenidos del ensayo de difracción de rayos X de la muestra de HH α 7.

2θ	Intensidad relativa (counts)	2θ	Intensidad relativa (counts)
14,78°	278,32	31,93°	292,609
25,67°	239,258	47,58°	83,008
29,75°	458,984	49,35°	224,609

Tabla N° 9.- Valores obtenidos del ensayo de difracción de rayos X de la muestra de HH α 8.

2θ	Intensidad relativa (counts)	2θ	Intensidad relativa (counts)
11,82°	678,711	25,85°	332,031
14,92°	346,68	29,3°	683,594
20,91	375,977	29,92°	664,062
23,54°	224,609	-	-

Tabla N° 10.- Valores obtenidos del ensayo de difracción de rayos X de la muestra de HH α 9.

2θ	Intensidad relativa (counts)	2θ	Intensidad relativa (counts)
11,7°	1687,57	29,16°	795,898
20,77°	537,109	31,15°	166,016
23,43°	444,336	50,35°	175,781

Tabla N° 11.- Valores obtenidos del ensayo de difracción de rayos X de la muestra de HH α 10.

2θ	Intensidad relativa (counts)	2θ	Intensidad relativa (counts)
11,73°	766,602	25,73°	161,133
14,81°	170,898	29,2°	581,055
20,81°	390,625	29,35°	292,969
23,46°	239,258	31,92°	161,133

Tabla N° 12.- Valores obtenidos del ensayo de difracción de rayos X de la muestra de HH α 11.

2θ	Intensidad relativa (counts)	2θ	Intensidad relativa (counts)
11,86°	395,508	29,33°	605,469
14,98°	307,617	29,97°	576,172
20,95°	488,281	31,29°	151,367
23,85°	156,25	49,45°	161,133
25,91°	346,68	-	-

Tabla N° 13.- Valores obtenidos del ensayo de difracción de rayos X de la muestra de YPATIII.

2θ	Intensidad relativa (counts)	2θ	Intensidad relativa (counts)
14,80°	955,5	31,90°	344,8
25,74°	667,8	47,58°	110,2
29,80°	2078,1	49,28°	313,8

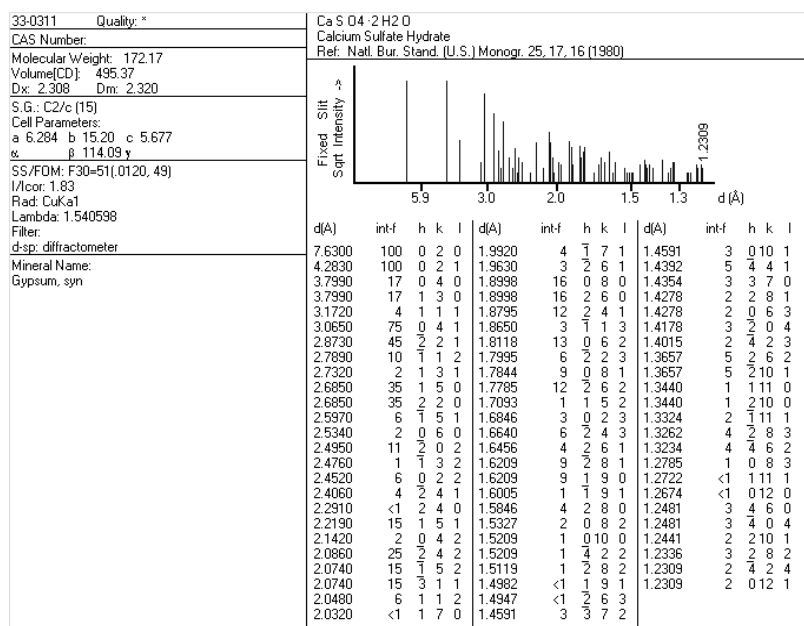
Tabla N° 14.- Valores obtenidos del ensayo de difracción de rayos X de la muestra de YPRTIV.

2θ	Intensidad relativa (counts)	2θ	Intensidad relativa (counts)
14,70	7065	31,72	300,7
25,62	537	47,4	88,2
29,68	1356,1	49,24	348,3

Tabla N° 15.- Valores obtenidos del ensayo de difracción de rayos X de la muestra de YM.

2θ	Intensidad relativa (%)	2θ	Intensidad relativa (counts)
14,81°	956	31,90°	345
25,73°	668	47,58°	112
29,80°	2079,01	49,28°	313,8

Seguidamente, se muestra la ficha de difracción del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o gypsum (33-0311) dada por el programa PCPDFWIN version 1.30[©] al buscar en su base de datos JCPDS-ICDD:

**Figura 1. Ficha de difracción para el $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (33-0311).**

De igual forma, se muestra la ficha de difracción del $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ o bassanita (33-0310) dada por el programa PCPDFWIN version 1.30[©] al buscar en su base de datos JCPDS-ICDD:

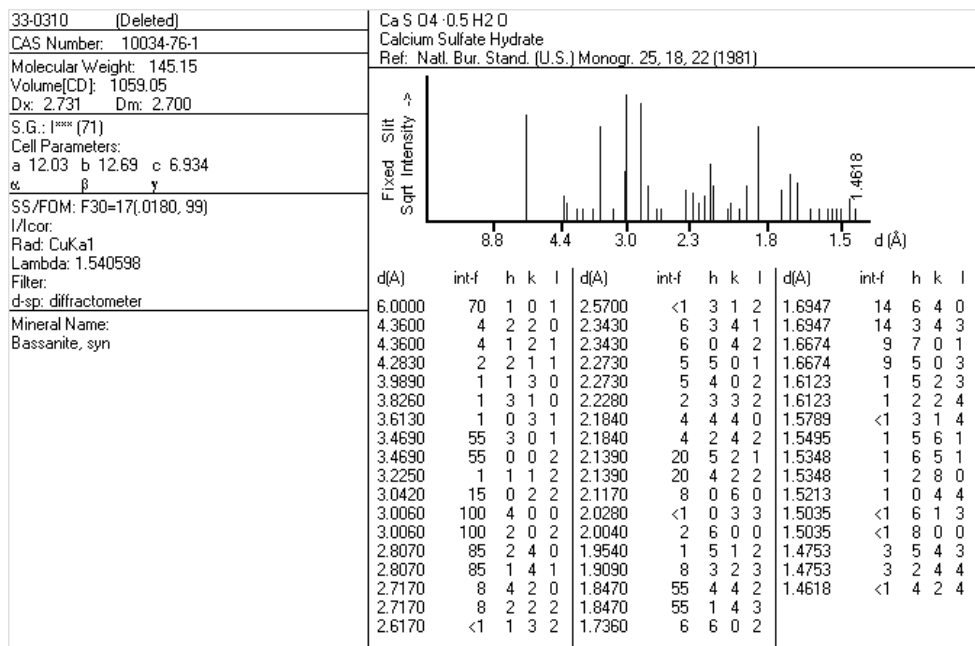


Figura 2. Ficha de difracción para el $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (33-0310).

Asimismo, se muestra la ficha de difracción del CaSO_4 o anhidrita (37-1496) dada por el programa PCPDFWIN version 1.30[©] al buscar en su base de datos JCPDS-ICDD:

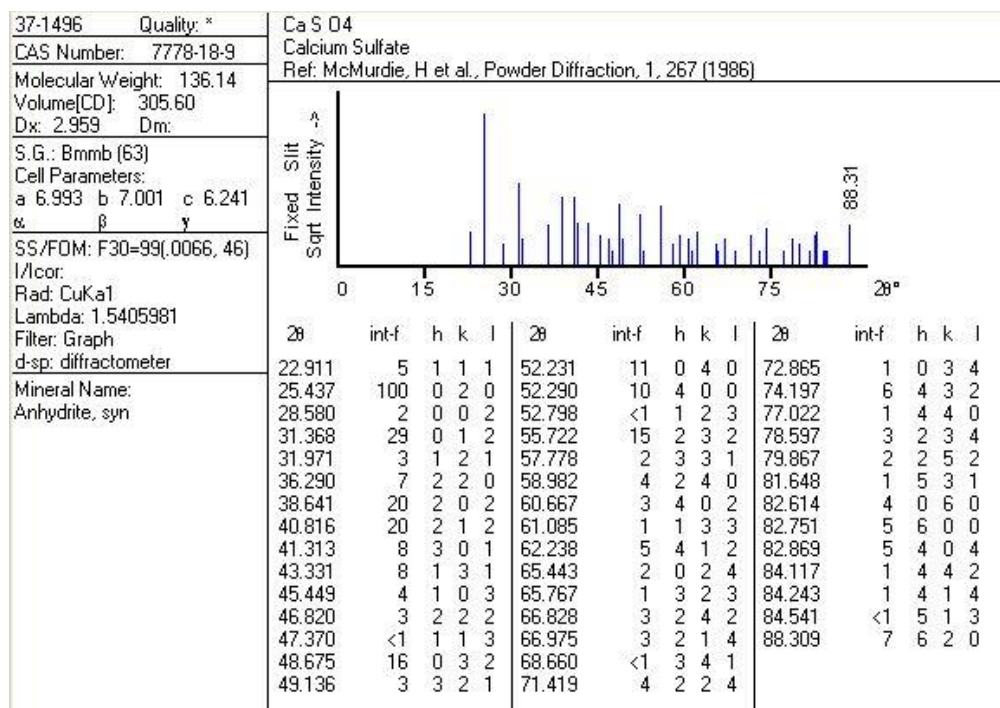


Figura 3. Ficha de difracción para el CaSO_4 (37-1496).

ANEXO II: Valores de densidad obtenidos del ensayo de picnometría para los yesos obtenidos y los yesos odontológicos comerciales.

Tabla N° 16.- Valores obtenidos del ensayo de picnometría para el HH α 1.

N	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	m ₄ (g)	ρ (g/cm ³)
1	16,5056	18,0106	25,5500	24,4576	2,8765
2	16,5056	18,0116	25,563	24,4576	2,9646
3	16,5056	18,0106	25,551	24,4576	2,8835
Promedio					2,91
Desviación estándar					0,05

Tabla N° 17.- Valores obtenidos del ensayo de picnometría para el HH α 2.

N	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	m ₄ (g)	ρ (g/cm ³)
1	16,5056	18,0076	25,5509	24,4576	2,8982
2	16,5056	18,0026	25,5702	24,4576	3,0711
3	16,5056	18,0036	25,5572	24,4576	2,9652
Promedio					2,98
Desviación estándar					0,09

Tabla N° 18.- Valores obtenidos del ensayo de picnometría para el HH α 3.

N	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	m ₄ (g)	ρ (g/cm ³)
1	16,5056	18,0156	25,5516	24,4576	2,8625
2	16,5056	18,0163	25,5453	24,4576	2,8164
3	16,5056	17,9959	25,5339	24,4576	2,8388
Promedio					2,84
Desviación estándar					0,02

Tabla N° 19.- Valores obtenidos del ensayo de picnometría para el HH α 4.

N	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	m ₄ (g)	ρ (g/cm ³)
1	16,5056	18,0056	25,5462	24,4576	2,8753
2	16,5056	18,0086	25,5467	24,4576	2,8637
3	16,5056	18,0056	25,549	24,4576	2,8950
Promedio					2,88
Desviación estándar					0,02

Tabla N° 20.- Valores obtenidos del ensayo de picnometría para el HH α 5.

N	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	m ₄ (g)	ρ (g/cm ³)
1	16,5056	18,0036	25,5432	24,4576	2,8584
2	16,5056	18,0036	25,545	24,4576	2,8709
3	16,5056	18,0106	25,5273	24,4576	2,7265
Promedio					2,82
Desviación estándar					0,08

Tabla N° 21.- Valores obtenidos del ensayo de picnometría para el HH α 6.

N	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	m ₄ (g)	ρ (g/cm ³)
1	16,5056	17,9996	25,555	24,4576	2,9675
2	16,5056	19,5056	26,3849	24,4576	2,2031
3	16,5056	19,5056	26,538	24,4576	2,5699
Promedio					2,58
Desviación estándar					0,38

Tabla N° 22.- Valores obtenidos del ensayo de picnometría para el HH α 7.

N	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	m ₄ (g)	ρ (g/cm ³)
1	16,5056	18,0141	25,4919	24,4576	2,5114
2	16,5056	17,9891	25,4973	24,4576	2,6389
3	16,5056	18,0231	25,4752	24,4576	2,3965
Promedio					2,52
Desviación estándar					0,12

Tabla N° 23.- Valores obtenidos del ensayo de picnometría para el HH α 8.

N	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	m ₄ (g)	ρ (g/cm ³)
1	16,5056	17,9976	25,481	24,4576	2,5083
2	16,5056	17,9515	25,4438	24,4576	2,4831
3	16,5056	18,0407	25,5169	24,4576	2,5470
Promedio					2,51
Desviación estándar					0,03

Tabla N° 24.- Valores obtenidos del ensayo de picnometría para el HH α 9.

N	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	m ₄ (g)	ρ (g/cm ³)
1	16,5056	19,5056	26,44445	24,4576	2,3326
2	16,5056	19,5056	26,4363	24,4576	2,3190
3	16,5056	19,5056	26,4526	24,4576	2,3566
Promedio					2,34
Desviación estándar					0,02

Tabla N° 25.- Valores obtenidos del ensayo de picnometría para el HH α 10.

N	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	m ₄ (g)	ρ (g/cm ³)
1	16,5056	18,0128	25,4749	24,4576	2,4235
2	16,5056	18,0296	25,4718	24,4576	2,3549
3	16,5056	17,9737	25,4327	24,4576	2,3458
Promedio					2,37
Desviación estándar					0,04

Tabla N° 26.- Valores obtenidos del ensayo de picnometría para el HH α 11.

N	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	m ₄ (g)	ρ (g/cm ³)
1	16,5056	18,0146	25,4991	24,4576	2,5482
2	16,5056	18,0166	25,5306	24,4576	2,7234
3	16,5056	17,9946	25,4699	24,4576	2,4659
Promedio					2,58
Desviación estándar					0,13

Tabla N° 27.- Valores obtenidos del ensayo de picnometría para el YPBTV.

N	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	m ₄ (g)	ρ (g/cm ³)
1	16,5056	18,0146	25,5143	24,4576	2,6338
2	16,5056	18,0166	25,518	24,4576	2,6473
3	16,5056	17,9946	25,503	24,4576	2,6499
Promedio					2,64
Desviación estándar					0,01

Tabla N° 28.- Valores obtenidos del ensayo de picnometría para el YPAIII.

N	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	m ₄ (g)	ρ (g/cm ³)
1	24,1904	44,1130	35,2220	51,8829	2,67
2	20,2670	40,5569	32,6706	49,2392	2,63
3	22,2287	44,8349	33,9463	50,5610	2,65
Promedio					2,65
Desviación estándar					0,02

Tabla N° 29.- Valores obtenidos del ensayo de picnometría para el YPRTIV.

N	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	m ₄ (g)	ρ (g/cm ³)
1	19,6356	39,6778	32,5140	48,7313	2,66
2	18,6603	38,9707	33,7838	49,5636	2,64
3	19,1479	39,3242	33,1489	49,1474	2,65
Promedio					2,65
Desviación estándar					0,01

Tabla N° 30.- Valores obtenidos del ensayo de picnometría para el YM.

N	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₃ (g)	m ₄ (g)	ρ (g/cm ³)
1	18,6883	39,0490	25,1104	43,5323	2,62
2	25,7324	45,3079	30,8491	48,9083	2,67
3	22,2103	42,1784	27,9797	46,2203	2,63
Promedio					2,64
Desviación estándar					0,02

ANEXO III: Valores obtenidos del ensayo de temperatura de fraguado para el yeso HHα5 obtenido, las mezclas y/a seleccionadas dosificadas con aditivos y los yesos odontológicos comerciales.

Tabla N° 31.- Evolución de la temperatura de fraguado del HHα5.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
23,5	0	30	1,43
23,5	0,78	30,5	1,62
25,5	0,80	31	1,82
26	0,82	31,5	2,05
26,5	0,83	32	2,32
27,5	0,87	32,5	2,62
28	0,88	33	2,97
28,5	0,97	33,5	3,43
29	1,10	34	4,08
29,5	1,27	35	5,07

Tabla N° 32.- Evolución de la temperatura de fraguado de la mezcla 0,18 AB/TF.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
23,5	0	28	7,02
23,5	3,48	28,5	7,47
24,5	4,15	29	7,9
25	4,62	29,5	8,42
25,5	5,05	30	9,02
26	5,42	30,5	9,63
26,5	5,8	31	10,18
27	6,22	31,5	10,75
27,5	6,6	32	18,38

Tabla N° 33.- Evolución de la temperatura de fraguado de la mezcla 0,13 AB/AC.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
23,5	0	29	5,27
23,5	0,77	29,5	5,52
24	0,80	30	5,78
24,5	0,83	30,5	6,12
25	1,33	31	6,48
25,5	2,02	31,5	6,90
26	2,77	32	7,40
26,5	3,47	32,5	7,93
27	3,95	33	8,33
27,5	4,28	33,5	9,25
28	4,78	34	13,38
28,5	5,02		

Tabla N° 34.- Evolución de la temperatura de fraguado de la mezcla 0,10 AC/AS.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
23,5	0	28,5	6,17
23,5	0,92	29	6,50
24	0,93	29,5	6,87
24,5	0,97	30	7,27
25	1,27	30,5	7,70
25,5	2,08	31	8,20
26	3,10	31,5	8,75
26,5	4,17	32	9,42
27	4,93	32,5	10,17
27,5	5,45	33	11,00
28	5,83	33,5	15,12

Tabla N° 35.- Evolución de la temperatura de fraguado de la mezcla 0,08 % TF.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
23,5	0	27,5	7,75
23,5	4,22	28	8,42
25	4,82	28,5	9,28
25,5	5,40	29	10,13
26	5,93	29,5	11,45
26,5	6,52	30	13,87
27	7,12	-	-

Tabla N° 36.- Evolución de la temperatura de fraguado del YM.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
24	1,00	31	17,68
25	11,95	32	18,47
26	13,67	33	19,17
27	14,67	34	20,12
28	15,42	35	21,72
29	16,27	35	23,00
30	17,03	34	27,58

Tabla N° 37.- Evolución de la temperatura de fraguado del YPATIII.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
24	1,00	29	20,68
24	1,67	30	21,50
24	2,45	31	22,32
24	3,35	32	23,02
24	5,53	33	23,72
24	6,52	34	24,55
24	7,88	35	25,57
24	9,32	36	27,07
24	10,80	36	28,17
24	11,42	36	29,42
25	15,57	36	31,08
26	17,47	36	33,88
27	18,75	35	35,77
28	19,72	-	-

Tabla N° 38.- Evolución de la temperatura de fraguado del YPRTIV.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
24	1,00	30	24,75
24	2,17	31	26,35
24	3,50	32	28,40
24	4,72	33	31,77
24	6,10	33	32,80
24	9,37	33	33,62
25	17,22	33	35,13
26	19,03	33	36,75
27	20,70	33	37,78
28	22,07	32	42,55
29	23,28	-	-

Tabla N° 39.- Evolución de la temperatura de fraguado del YPBTIV.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
23,5	0	30,5	31,47
23,5	16,87	31	31,98
24	20,5	31,5	32,42
24,5	22,55	32	32,85
25	23,92	32,5	33,28
25,5	25	33	33,75
26	25,95	33,5	34,27
26,5	26,8	34	34,73
27	27,53	34,5	35,25
27,5	28,23	35	35,85
28	28,87	35,5	36,4
28,5	29,47	36	37,08
29	29,97	36,5	37,9
29,5	30,55	37	38,95
30	31,03	37,5	43,8

ANEXO IV: Valores obtenidos del ensayo de tiempo de fraguado (Aguja de Vicat) para el HH α 5 y los yesos odontológicos comerciales.

Tabla N° 40.- Tiempo fraguado del HH α 5.

Penetración (mm)	Tiempo (min)	Penetración (mm)	Tiempo (min)
37	0,50	5	2,83
36	1,35	4	3,00
9	2,22	2	3,43

Tabla N° 41.- Tiempo fraguado del 0,18 AB/TF.

Penetración (mm)	Tiempo (min)	Penetración (mm)	Tiempo (min)
34	18,85	8	19,53
20	19,31	6	19,73
12	19,41	5	20,03

Tabla N° 42.- Tiempo fraguado del 0,13 AB/AC.

Penetración (mm)	Tiempo (min)	Penetración (mm)	Tiempo (min)
35	5,50	6	8,08
29	6,93	5	8,19
21	7,18	2	8,62
15	7,35	1	8,93
10	7,73	-	-

Tabla N° 43.- Tiempo fraguado del 0,10 AC/AS.

Penetración (mm)	Tiempo (min)	Penetración (mm)	Tiempo (min)
36	7,60	12	9,13
30	8,03	9	9,43
20	8,52	2	10,32
16	8,82	1	11,35
14	9,00	-	-

Tabla N° 44.- Tiempo fraguado del 0,08 % TF.

Penetración (mm)	Tiempo (min)	Penetración (mm)	Tiempo (min)
37	16,93	13	19,63
31	18,82	10	19,72
26	19,30	7	19,92
22	19,42	5	20,10
17	19,52	-	-

Tabla N° 45.- Tiempo fraguado del YPATIII.

Penetración (mm)	Tiempo (min)	Penetración (mm)	Tiempo (min)
39	15,73	13	16,68
36	15,98	3	16,98
24	16,45	1	17,92

Tabla N° 46.- Tiempo fraguado del YPRTIV.

Penetración (mm)	Tiempo (min)	Penetración (mm)	Tiempo (min)
32	20,82	4	22,12
29	21,07	2	23,60
26	21,33	1	24,97
8	21,90	-	-

Tabla N° 47.- Tiempo fraguado del YM.

Penetración (mm)	Tiempo (min)	Penetración (mm)	Tiempo (min)
39	17,32	5	19,52
38	18,20	3	19,67
21	19,02	2	19,82
15	19,18	1	20,10

Tabla N° 48.- Tiempo fraguado del YPBTIV.

Penetración (mm)	Tiempo (min)	Penetración (mm)	Tiempo (min)
37	17,20	13	18,32
27	17,70	4	19,08
24	17,82	2	20,07
22	17,92	-	-

ANEXO V: Valores del módulo de rotura (MR) para las probetas elaboradas a partir de las mezclas preparadas con el HH α 5, los yesos odontológicos comerciales y las mezclas dosificadas con aditivos seleccionadas, utilizando una relación y/a 72/28.

Tabla N° 49.- Valores del módulo de rotura para las probetas elaboradas a partir de las mezclas preparadas con el HH α 5 y los yesos odontológicos comerciales y las mezclas seleccionadas dosificadas con aditivos, utilizando una relación y/a 72/28.

	Probeta	F(N)	L(m)	w(m)	h(m)	MR (Mpa)	Promedio	Desviación Estandar
Yeso HH α 5 sin aditivar	1	95	0,08	0,012	0,014	4,95	4,99	0,10
	2	90	0,08	0,012	0,013	5,08		
	3	92,5	0,08	0,011	0,014	5,02		
0,18 AB/TF	1	110	0,08	0,013	0,013	5,91	5,83	0,24
	2	105	0,08	0,013	0,012	5,99		
	3	100	0,08	0,013	0,013	5,46		
0,13 AB/AC	1	120	0,08	0,013	0,013	6,40	6,13	0,32
	2	112,5	0,08	0,013	0,013	6,18		
	3	117,5	0,08	0,013	0,014	5,63		
0,10 AC/AS	1	112,5	0,08	0,013	0,013	6,04	5,84	0,21
	2	112,5	0,08	0,013	0,013	5,89		
	3	107,5	0,08	0,014	0,012	6,02		
0,08% TF	1	107,5	0,08	0,011	0,014	6,05	5,99	0,29
	2	110	0,08	0,012	0,014	5,58		
	3	112,5	0,08	0,012	0,013	6,31		
YPBTIV	1	300	0,08	0,011	0,014	15,80	15,62	0,37
	2	287,5	0,08	0,011	0,014	15,45		
	3	282,5	0,08	0,012	0,013	15,59		
YM	1	116	0,08	0,025	0,025	8,6	8,5	0,1
	2	115	0,08	0,025	0,025	8,5		
	3	114	0,08	0,025	0,025	8,8		
YPATIV	1	126	0,08	0,025	0,025	9,2	9,3	0,3
	2	133	0,08	0,025	0,025	9,9		
	3	127	0,08	0,025	0,025	9,3		
YPRIV	1	144	0,08	0,024	0,025	11,7	11,5	0,4
	2	138	0,08	0,023	0,025	11,3		
	3	152	0,08	0,023	0,025	12,3		